Доклады Академии Наук СССР
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

МАТЕМАТИКА

Л. Г. МАГНАРАДЗЕ

К ЗАДАЧЕ КОЛЕБАНИЯ УПРУГОЙ ПОЛУПЛОСКОСТИ

(*Представлено академиком И. М. Виноградовым 23 IV 1935*)

Как известно, задача колебания упругой полуплоскости была поставлена Лэмом (Lamb). Хотя в некоторых частных случаях результаты Лэма и решают формально задачу, они являются мало обоснованными математически. В. И. Смирнов и С. Л. Соболев [1], применяя свой метод, решили, в числе прочих задач, и задачу Лэма и вывели с полной математической строгостью формулы для компонентов смещения при упругом колебании полуплоскости под действием силы, сосредоточенной в одной из точек границы.

Эти формулы содержат в качестве множителя некоторую постоянную C, непосредственное определение которой представляет известные затруднения. Цель настоящей заметки вычислить эту постоянную и получить из формул В. И. Смирнова и С. Л. Соболева формулы Лэма для компонентов смещения на границе полуплоскости. Для определения упомянутой постоянной мы совершаем предельный переход к статическому случаю и полученный результат сравниваем с известными формулами статики упругой полуплоскости.*

Предположим, что ось Oy направлена внутрь рассматриваемой упругой полуплоскости, а ось Ox расположена на границе. Ограничимся рассмотрением нормальной силы, как это делают В. И. Смирнов и С. Л. Соболев. Если сила $Q(t)$, сосредоточенная в начале O координат, начала действовать с момента t_0, то формулы В. И. Смирнова и С. Л. Соболева [1] для компонентов смещения u и v принимают следующий вид:**

$$
\begin{aligned}
u &= CJ \int_{a\sqrt{x^2+y^2}}^{t-t_0} \frac{2\theta_1^2 - b^2}{F(\theta_1)} \cdot \frac{\partial \theta_1}{\partial x} Q(t-H)\, dH + \\
&+ CJ \int_{ax+y\sqrt{b^2-a^2}}^{t-t_0} \frac{2\theta_2 \sqrt{a^2-b^2}}{F(\theta_2)} \cdot \frac{\partial \theta_2}{\partial y} Q(t-H)\, dH + \text{const}, \\
v &= CJ \int_{a\sqrt{x^2+y^2}}^{t-t_0} \frac{2\theta_1^2 - b^2}{F(\theta_1)} \cdot \frac{\partial \theta_1}{\partial y} Q(t-H)\, dH - \\
&- CJ \int_{ax+y\sqrt{b^2-a^2}}^{t-t_0} \frac{2\theta_2 \sqrt{a^2-b_2^2}}{F(\theta_2)} \cdot \frac{\partial \theta_2}{\partial x} Q(t-H)\, dH + \text{const},
\end{aligned}
\tag{1}
$$

где J заменяет слова „мнимая часть".

* Этот вопрос был предложен мне проф. Н. И. Мусхелишвили.

** Заметим, что в статье В. И. Смирнова и С. Л. Соболева вкралось несколько опечаток. Мы выписываем формулы в исправленном виде.

Эти формулы написаны нами для случая, когда точка $M(x, y)$ находится в области $x > 0$, $a^2 x^2 \geqslant a^2 (x^2 + y^2)$, а $(-t_0)$ достаточно большая величина. При $t_0 = -\infty$, формулы (1) совпадают с формулами упомянутых авторов.

В формулах (1) введены следующие обозначения:

$$\theta_1 = \frac{Hx}{x^2+y^2} + i\frac{y\sqrt{H^2 - a^2(x^2+y^2)}}{x^2+y^2},$$

$$\theta_2 = \frac{Hx}{x^2+y^2} + i\frac{y\sqrt{H^2 - b^2(x^2+y^2)}}{x^2+y^2}, \quad \text{если} \quad H^2 \geqslant b^2(x^2+y^2),$$

$$\theta_2 = \frac{Hx}{x^2+y^2} - \frac{y\sqrt{b^2(x^2+y^2) - H^2}}{x^2+y^2}, \quad \text{если} \quad H^2 \leqslant b^2(x^2+y^2)$$

и

$$F(\theta) = (2\theta^2 - b^2)^2 + 4\theta^2\sqrt{a^2 - \theta^2}\sqrt{b^2 - \theta^2}.$$

Нам придется рассматривать значения $F(\theta)$ только при $J\theta \geqslant 0$; значения радикалов

$$\sqrt{a^2 - \theta^2} \quad \text{и} \quad \sqrt{b^2 - \theta^2}$$

фиксируются условием, чтобы они были отрицательными чисто-мнимыми при $\theta > b > a$ на вещественной оси плоскости θ. Величины

$$\frac{1}{a} = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} \quad \text{и} \quad \frac{1}{b} = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}},$$

где ρ плотность среды, а λ и μ упругие постоянные Ламе (Lamé), суть соответственно скорости распространения продольных и поперечных волн. Наконец, C означает упомянутую выше постоянную.

Вычислим значения u_0 и v_0 компонентов смещения на границе $y = 0$. Если в формулах (1) прямо положить $y = 0$, то они потеряют смысл, ибо подинтегральные выражения обращаются в бесконечность при $H = \varepsilon x$, где ε корень уравнения $F(\theta) = 0$; это уравнение („уравнение Рейли“), как известно, имеет на положительной действительной оси единственный корень* $\varepsilon > b > a$.

Считая $t - \varepsilon x > t_0$ и выполняя в (1) надлежащим образом предельный переход $y \to 0$, получим после некоторых выкладок следующие выражения для u_0 и v_0:

$$\begin{aligned} u_0 &= \text{const} - \pi CHQ(t - \varepsilon x) + \\ &- 2C\int_a^b \frac{b^2\theta(2\theta^2 - b^2)\sqrt{\theta^2 - a^2}\sqrt{b^2 - \theta^2}}{(2\theta^2 - b^2)^4 + 16\theta^4(\theta^2 - a^2)(b^2 - \theta^2)} Q(t - \theta x)\, d\theta, \\ v_0 &= \text{const} - C\int_a^b \frac{b^2(2\theta^2 - b^2)^2\sqrt{\theta^2 - a^2}\, Q(t - \theta x)}{(2\theta^2 - b^2)^4 + 16\theta^4(\theta^2 - a^2)(b^2 - \theta^2)} d\theta - \\ &- C\int_b^{\frac{t - t_0}{x}} \frac{b^2\sqrt{\theta^2 - a^2}\, Q(t - \theta x)}{(2\theta^2 - b^2)^2 - 4\theta^2\sqrt{\theta^2 - a^2}\sqrt{\theta^2 - b^2}} d\theta, \end{aligned} \tag{2}$$

* $1/\varepsilon$ есть скорость распространения „поверхностных волн“ Рейли (Rayleigh).

где

$$H = \varepsilon \left[2\sqrt{\varepsilon^2 - a^2}\sqrt{\varepsilon^2 - b^2} - (2\varepsilon^2 - b^2)\right] R,$$

причем R обозначает вычет функции $\frac{1}{F(\theta)}$ при $\theta = \varepsilon$; под последним интегралом следует подразумевать его главное значение в смысле Коши.

Переходя в формулах (2) к постоянной силе Q, получим, как легко видеть,

$$u_0 = \text{const},$$

$$v_0 = \text{const} - CQ \int_A^{\frac{t-t_0}{x}} \frac{b^2\sqrt{\theta^2 - a^2}\, d\theta}{(2\theta^2 - b^2)^2 - 4\theta^2\sqrt{\theta^2 - a^2}\sqrt{\theta^2 - b^2}},$$

где A — постоянная, которую можно произвольно фиксировать. Полагая $A > \varepsilon$ и разлагая подинтегральное выражение в ряд по отрицательным степеням θ, включая члены, не зависящие от переменных t и x, в произвольную постоянную и переходя к пределу $t_0 \to -\infty$, мы получим

$$v_0 = \text{const} + \frac{CQb^2}{2(a^2 - b^2)} \lg x = \text{const} - \frac{CQ(\lambda + 2\mu)}{2(\lambda + \mu)} \lg x.$$

Если сравним последнюю формулу с формулой, получаемой в статике упругого тела [2]:

$$v_0 = \text{const} - \frac{Q}{2\mu\pi} \frac{\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \lg x,$$

получим для C значение

$$C = \frac{1}{\mu\pi}.$$

Наконец, если в формулах (2) считать $t_0 = -\infty$ и подставить найденное значение постоянной C, последние полностью соопадают с известными формулами Лэма для компонентов смещения на границе упругой полуплоскости. Обратно, зная компоненты смещения на границе упругой полуплоскости, можно определить значения компонентов смещения в любой точке внутри упругой среды. Это уже было сделано С. Л. Соболевым [3].

Тифлисский геофизический институт.
Академия Наук СССР.

Поступило
23 IV 1935.

MATHEMATICS

ON THE PROBLEM OF THE ELASTIC OSCILLATION OF THE SEMIPLANE

By L. G. MAGNARADZE

(*Communicated by I. M. Vinogradow, Member of the Academy, 23. IV. 1935*)

SUMMARY

As is known, the problem of the elastic oscillation of the semiplane was put forward by H. Lamb. Though in some particular cases Lamb's method solves the problem, it proves to be unsatisfactorily founded.

V. Smirnov and S. Sobolev have correctly solved Lamb's problem by applying their method and have obtained formulae for the components of displacement of the semiplane under the action of a force concentrated in one single point of the boundary of the semiplane (1).

These formulae contain a certain constant C, whose direct determination presents some difficulties. The object of this note is to determine this constant and to deduce Lamb's formulae for the components of displacement on the boundary of the semiplane from Smirnov's and Sobolev's formulae.

Tiflis Geophysical Institute.
Academy of Sciences of the USSR.

Received
23. IV. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] В. И. Смирнов и С. Л. Соболев, Тр. Сейсмолог. инст. АН СССР, № 20, 1932, стр. 13. [2] См. напр. Н. И. Мусхелишвили. Некоторые основные задачи математической теории упругости, Изд. АН СССР, 1933, стр. 271, форм. (8). [3] С. Л. Соболев, Тр. Сейсмолог. инст. АН СССР, № 18, 1932.

МАТЕМАТИКА

Г. М. БАВЛИ

ОБОБЩЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНОЙ ТЕОРЕМЫ ПУАССОНА

(*Представлено академиком С. Н. Бернштейном 23 IV 1935*)

Через

$$x_1, x_2, \ldots x_n$$

обозначим последовательность n независимых случайных величин. Пусть

$$P_k(x) \qquad (k=1, 2, \ldots n)$$

функции распределения величин x_k. Через α_k обозначим вероятность того, что случайная величина x_k примет значение, отличное от нуля, а через $H_k(x)$ ее условный закон распределения в этом случае. Имеем тогда, что

$$P_k(x) = (1-\alpha_k)\,\Phi_0(x) + \alpha_k H_k(x), \tag{1}$$

где

$$\Phi_0(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ 1, & x \geqslant 0. \end{cases} \tag{2}$$

Предположим, что число n случайных величин нашей последовательности безгранично возрастает (при этом могут изменяться законы распределения всех величин).

Рассмотрим поведение функции распределения $F_n(x)$ для их суммы в предположении, что при $n \to \infty$

$$\begin{aligned} &\max\{\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_n\} \to 0, \\ &\sum_{k=1}^{n} \alpha_k \to a, \\ &\sum_{k=1}^{n} \alpha_k H_k(x) \to a\,H(x), \end{aligned} \tag{3}$$

где a — постоянное число, а $H(x)$ — некоторая функция распределения.

Введем в рассмотрение последовательность законов распределения $\Phi_i(x)\,(i=0,\ 1,\ 2,\ 3\ldots)$, определяемую рекуррентными соотношениями

$$\Phi_i(x)=\int_{-\infty}^{+\infty}\Phi_{i-1}(x-\xi)\,dH(\xi),\qquad (i=1,\ 2,\ 3,\ldots) \tag{4}$$

где, как и выше,

$$\Phi_0(x)=\begin{cases}0, & x<0\\ 1, & x\geqslant 0.\end{cases}$$

Очевидно, что $\Phi_i(x)$ означает закон распределения суммы i случайных независимых величин, каждая из которых имеет своим законом распределения функцию $H(x)$. Построим далее закон распределения

$$G(x)=e^{-a}\sum_{i=0}^{\infty}\frac{a^i}{i!}\Phi_i(x). \tag{5}$$

Докажем, что функция распределения нашей суммы $F_n(x)$ стремится, при неограниченном возрастании n, к функции $G(x)$ в каждой точке ее непрерывности. Этот результат представляет непосредственное обобщение теоремы А. Я. Хинчина, который разобрал тот частный случай, когда все случайные величины имеют одинаковый закон распределения [1].

Вид функции распределения $G(x)$ для общего случая был мне указан А. Н. Колмогоровым. Приношу ему свою благодарность.

Доказательство будем проводить с помощью характеристических функций. Обозначим через $\pi_k(t)$ характеристическую функцию случайной величины x_k. Тогда легко видеть, что

$$\pi_k(t)=\int_{-\infty}^{+\infty}e^{xti}\,dP_k(x)=(1-\alpha_k)+\alpha_k\int_{-\infty}^{+\infty}e^{xti}\,dH_k(x)=(1-\alpha_k)+\alpha_k\chi_k(t), \tag{6}$$

где $\chi_k(t)$ — характеристическая функция для функции распределения $H_k(x)$. Обозначив через $\varphi_n(t)$ характеристическую функцию для закона распределения $F_n(x)$ суммы наших случайных величин, будем иметь, что

$$\varphi_n(t)=\pi_1(t)\cdot\pi_2(t)\ldots\pi_n(t). \tag{7}$$

Вычислим теперь характеристическую функцию $\gamma(t)$ для закона распределения $G(x)$

$$\gamma(t)=\int_{-\infty}^{+\infty}e^{xti}\,dG(x)=e^{-a}\sum_{i=0}^{\infty}\frac{a^i}{i!}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{xti}\,d\Phi_i(x).$$

Так как $\Phi_i(x)$ является функцией распределения суммы i независимых случайных величин, имеющих закон распределения равный $H(x)$, то

$$\int_{-\infty}^{+\infty}e^{xti}\,d\Phi_i(x)=[\chi(t)]^i,$$

где

$$\chi(t)=\int_{-\infty}^{+\infty}e^{xti}\,dH(x),$$

а потому

$$\gamma(t)=e^{-a}\sum_{i=0}^{\infty}\frac{[a\chi(t)]^i}{i!}=e^{a[\chi(t)-1]}. \tag{8}$$

Докажем теперь, что при неограниченном возрастании n, $\varphi_n(t)$ будет стремиться к $\gamma(t)$ равномерно в любом конечном интервале. Этим наша теорема будет доказана. Для доказательства перейдем к логарифмам. Из формулы (8) получаем, что

$$\lg\varphi_n(t)=\sum_{k=1}^{n}\lg\pi_k(t)$$

и согласно (6) имеем

$$\lg\pi_k(t)=\lg\{1+\alpha_k[\chi_k(t)-1]\}$$

и следовательно

$$\lg\pi_k(t)=\alpha_k[\chi_k(t)-1]-\frac{\alpha_k^2[\chi_k(t)-1]^2}{2\{1+\theta_k\alpha_k[\chi_k(t)-1]\}^2}$$

и

$$\lg\varphi_n(t)=\sum_{k=1}^{n}\alpha_k\chi_k(t)-\sum_{k=1}^{n}\alpha_k-\sum_{k=1}^{n}\frac{\alpha_k^2[\chi_k(t)-1]^2}{2\{1+\theta_k\alpha_k[\chi_k(t)-1]\}^2}.\ (0\leqslant\theta_k\leqslant 1). \tag{9}$$

Оценим по абсолютной величине разность $\lg\gamma(t)-\lg\varphi_n(t)$

$$\begin{aligned}|\lg\gamma(t)-\lg\varphi_n(t)|\leqslant&\left|\sum_{k=1}^{n}\alpha_k\chi_k(t)-\sum_{k=1}^{n}\alpha_k-a[\chi(t)-1]\right|+\\&+\left|\sum_{k=1}^{n}\frac{\alpha_k^2[\chi_k(t)-1]^2}{2\{1+\theta_k\alpha_k[\chi_k(t)-1]\}^2}\right|.\end{aligned} \tag{10}$$

Легко видеть, что первый член, вследствие условий (3), стремится к нулю равномерно в любом конечном интервале изменения t.

Оценим второй член. Обозначив

$$\max\{\alpha_1,\alpha_2,\ldots\alpha_n\}=\alpha$$

и заметив, что $|\chi_k(t)-1|\leqslant 2$, будем иметь

$$\left|\sum_{k=1}^{n}\frac{\alpha_k^2[\chi_k(t)-1]^2}{2\{1+\theta_k\alpha_k[\chi_k(t)-1]\}^2}\right|\leqslant\sum_{k=1}^{n}\frac{2\alpha_k^2}{(1-2\alpha_k)^2}\leqslant\frac{2\alpha\sum_{k=1}^{n}\alpha_k}{(1-2\alpha)^2}.$$

Последнее выражение также стремится к нулю, согласно условиям (3)

Математический институт
Московского государственного
университета.

Поступило
23 IV 1935.

EINE VERALLGEMEINERUNG DES POISSONSCHEN GRENZWERTSATZES

Von G. M. BAVLI (BAWLY)

(*Vorgelegt von S. N. Bernstein, Mitglied der Akademie, d. 23. IV. 1935*)

ZUSAMMENFASSUNG

Es seien $x_1, x_2, \ldots, x_n$ unabhängige zufällige Grössen, wobei x_k mit der Wahrscheinlichkeit $1-\alpha_k$ gleich Null bleibt. Wir bezeichnen mit $H_k(x)$ die bedingte Verteilungsfunktion von x_k im Falle von $x_k \neq 0$. Es sei weiter vorausgesetzt, dass bei $n \to \infty$

$$\max\{\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_n\} \to 0,$$

$$\sum_{k=1}^{n} \alpha_k \to a,$$

$$\sum_{k=1}^{n} \alpha_k H_k(x) \to a\,H(x),$$

(dabei variieren mit n alle Wahrscheinlichkeiten α_k $(k=1, 2, \ldots n)$ und alle Verteilungsfunktionen H_k). Unter diesen Voraussetzungen konvergiert die Verteilungsfunktion $F_n(x)$ der Summe

$$\sum_{k=1}^{n} x_k$$

mit $n \to \infty$ gegen

$$G(x) = e^{-a} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{a^i}{i!}\, \Phi_i(x),$$

wobei

$$\Phi_0(x) = \begin{cases} 0, & x \leqslant 0, \\ 1, & x > 0, \end{cases}$$

$$\Phi_i(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_{i-1}(x-\xi)\, dH(\xi)$$

gesetzt ist.

Mathematisches Institut
Der Universität Moskau.

Eingegangen
d. 23. IV. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] A. Khinchine. Asymptotische Gesetze der Wahrscheinlichkeitsrechnung, 1933, Kap. II.

Н. А. СЛЕЗКИН

ОБТЕКАНИЕ ПЛОСКИМ ПРЕРЫВНЫМ ГАЗОВЫМ ПОТОКОМ КРИВОЛИНЕЙНОГО ПРЕПЯТСТВИЯ

(*Представлено академиком С. А. Чаплыгиным 13 IV 1935*)

В своем мемуаре „О газовых струях“ С. А. Чаплыгин [1] развил метод точного решения задачи о газовых струях для случая прямолинейных границ. Там же им указан приближенный метод, пригодный для скоростей до 136 м/сек. Приближение заключается в том, что величина

$$k=\frac{1-(2\beta+1)\tau}{(1-\tau)^{2\beta+1}}$$

принимается равной единице, где $\tau=\frac{q^2}{2\alpha}$, q — скорость, $\alpha=\frac{k\gamma S_0^{\gamma-1}}{\gamma-1}$, $\beta=\frac{1}{\gamma-1}$, γ — отношение удельных теплоемкостей.

Если ввести новое переменное

$$\sigma=\int_{\tau_0}^{\tau}\frac{(1-\tau)^{\beta}\,d\tau}{2\tau},$$

где τ_0 — максимальное значение τ, соответствующее свободной струе, то потенциал скорости φ и функция тока ψ при условии, что $k=1$, будут связаны соотношениями:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial\Theta}=\frac{\partial\psi}{\partial\sigma},$$
$$\frac{\partial\varphi}{\partial\sigma}=-\frac{\partial\psi}{\partial\Theta},$$

т. е. $w=\varphi+i\psi$ есть аналитическая функция переменного $\omega=\Theta+i\sigma$. Если принять

$$a=\frac{1+(1-\tau_0)^{-\beta}}{2q_0},\qquad b=\frac{1-(1-\tau_0)^{-\beta}}{2q_0},$$

то будем иметь следующие формулы для переменного z, скорости, радиуса кривизны и динамического давления в комплексной форме.

$$dz=ae^{-\sigma+i\Theta}\,dw+be^{\sigma+i\Theta}\,d\bar{w};$$

$$q=\frac{1}{ae^{-\sigma}+be^{\sigma}};$$

$$\frac{1}{S}=\frac{1}{ae^{-\sigma}+be^{\sigma}}\frac{d\Theta}{|dw|};\qquad(1)$$

$$P_d=P_x+iP_y=ip_0(\beta+1)\sqrt{\frac{\tau_0}{2\alpha}}\left[\int e^{-\sigma+i\Theta}\,dw-\int e^{\sigma+i\Theta}\,dw\right].$$

Для значения $\beta = 0$, ω — переходит в переменное Levi-Cività, а формулы (1) в соответствующие формулы для несжимаемой жидкости. Данный приближенный метод С. А. Чаплыгина легко можно распространить и на случай криволинейных границ. Пусть мы имеем один криволинейный контур с одной угловой точкой, совпадающей с точкой разветвления струи, и пусть этот контур обтекается безграничным потоком. Будем ω и w рассматривать как функции третьего переменного u, область изменения которого есть полукруг в верхней полуплоскости радиуса, равного единице, с центром в начале координат.

Функция $w(u)$ имеет вид

$$w(u) = A^2 \left[\cos \varepsilon_0 - \frac{1}{2} \left(u + \frac{1}{u} \right) \right]^2, \tag{2}$$

где $A = \frac{1}{2}(\sqrt{\varphi_1} + \sqrt{\varphi_2})$, φ_1, φ_2 — значения потенциала в точках срыва струй, ε_0 — аргумент радиуса критической точки. Так как действительная часть функции $\omega(u)$ в критической точке претерпевает разрыв, равный 2α, а мнимая часть в этой точке обращается в бесконечность, то эту функцию можно представить в виде:

$$\omega(u) = \delta + \frac{2\alpha}{\pi} i \lg \frac{e^{i\varepsilon_0} - u}{1 - e^{i\varepsilon_0} u} + \Omega(u), \tag{3}$$

где $\Omega = \Theta + iT$ есть функция регулярная и внутри полукруга и на контуре. Пользуясь выражениями (1), (2) и (3), можно получить следующее интегро-дифференциальное уравнение:

$$T(\varepsilon) = -\frac{2A^2}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{1}{S(\Theta)} \left[a \left| \frac{\sin \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{2}}{\sin \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_0}{2}} \right|^{\frac{-2\alpha}{\pi}} e^{-T(\varepsilon_1)} + \right.$$

$$\left. + b \left| \frac{\sin \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{2}}{\sin \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_0}{2}} \right|^{\frac{2\alpha}{\pi}} e^{T(\varepsilon_1)} \right] |\cos \varepsilon_1 - \cos \varepsilon_0| \sin \varepsilon_1 \lg \left| \frac{\sin \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{2}}{\sin \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon}{2}} \right| d\varepsilon_1, \tag{4}$$

причем Θ из подинтегрального выражения исключается формулой:

$$\Theta(\varepsilon) = -\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} T(\varepsilon_1) \lg |\cos \varepsilon - \cos \varepsilon_1| \, d\varepsilon_1.$$

Таким образом если задан радиус кривизны контура как функция Θ, то задача о струйном обтекании газовым потоком в приближенной постановке сводится к решению интегро-дифференциального уравнения (4). Имея это решение можно по формуле Шварца найти $\Omega(u)$; тогда формулой (3) определится $\omega(u)$, а через последнюю функцию можно выразить все элементы движения.

В качестве примера рассмотрим обтекание дуги круга, расположенной симметрично по отношению к скорости в бесконечности.

В этом случае уравнение (4) обращается в нелинейное интегральное уравнение:

$$T(\varepsilon) = -\frac{\varphi_0}{\pi R}\int_0^{\pi/2}\Big[a(1+2\sin\varepsilon_1-\cos 2\varepsilon_1)e^{-T(\varepsilon_1)} - b(1-2\sin\varepsilon_1-\cos 2\varepsilon_1)e^{T(\varepsilon_1)}\Big]\lg\left|\frac{\operatorname{tg}\frac{\varepsilon_1-\varepsilon}{2}}{\operatorname{tg}\frac{\varepsilon_1+\varepsilon}{2}}\right| d\varepsilon_1. \tag{5}$$

Решение данного уравнения можно найти методом последовательных приближений.

Первые два приближения имеют вид:

$$T_1(\varepsilon) = 4\lambda q_0(a-b)\sum_{n=0}^{\infty}\alpha_{2n+1}\sin(2n+1)\varepsilon;$$

где

$$\alpha_{2n+1} = \frac{-1}{(4n^2-1)(2n+3)(2n+1)}; \quad n>0$$
$$\alpha_1 = \frac{1}{3}+\frac{\pi}{8}\frac{a+b}{a-b}; \tag{6}$$

$$T_2(\varepsilon) = T_1 - \lambda^2 q_0^2 (a-b)^2\sum_{n=0}^{\infty}\beta_{2n+1}\sin(2n+1)\varepsilon;$$

$$\beta_1 = \frac{a+b}{a-b}\frac{\pi}{2}[3\alpha_1-\alpha_3] - 16\sum_{m=0}^{\infty}\alpha_{2m+1}\frac{1}{(2m+1)(2m-1)(2m+3)},$$

и для $n>0$

$$\beta_{2n+1} = \frac{a+b}{a-b}\frac{\pi}{2}\left[\frac{2\alpha_{2n+1}-\alpha_{2n-1}-\alpha_{2n+3}}{2n+1}\right] - 16\sum_{m=0}^{\infty}\alpha_{2m+1}\frac{2m+1}{[(2m-2n)^2-1][(2m+2n+2)^2-1]},$$

где λ безразмерный параметр, равный

$$\lambda = \frac{4\varphi_0}{\pi R q_0}. \tag{7}$$

Сходимость процесса последовательных приближений имеет место для значений λ, определяемых неравенством

$$\lambda \le \frac{6.972}{\left(1-\frac{q_0^2}{2\alpha}\right)^{-\beta}(64-3\pi^2)+12\pi}. \tag{8}$$

Данное предельное значение λ меньше предельного значения параметра для обтекания дуги несжимаемой жидкостью, рассмотренного в работе А. И. Некрасова [2].

Давление через функцию $\omega(u)$ подсчитывается следующей формулой

$$P_d = P_x + iP_y = ip_0(\beta+1)\sqrt{\frac{\tau_0}{2\alpha}}\int_\Gamma e^{i\omega(u)}\frac{dw}{du}du. \tag{9}$$

Для нашей задачи эта последняя формула дает

$$P_x = -\frac{\pi L}{4I} p_0 (\beta + 1) \sqrt{\frac{\tau_0}{2\alpha}} [2 - \Omega'(0)]^2, \tag{10}$$

где L — длина дуги, а

$$I = \int_0^{\pi/2} \left[a (1 + 2 \sin \varepsilon_1 - \cos 2\varepsilon_1) e^{-T(\varepsilon_1)} - b (1 - 2 \sin \varepsilon_1 - \cos 2\varepsilon_1) e^{T(\varepsilon_1)} \right] d\varepsilon_1.$$

Для перехода к прямолинейной пластинке следует положить $\Omega(u) = 0$; тогда формула (10) дает

$$P_x' = -\frac{\pi L q_0^2 S_1}{4 (1 - \tau_0)^\beta + \pi},$$

что совпадает с формулой, данной С. А. Чаплыгиным.

Научно-исследовательский институт механики
при Московском государственном университете.

Поступило
13 IV 1935.

MECHANIK

ÜBER DISKONTINUIERLICHE ZWEIDIMENSIONALE BEWEGUNG EINES IDEALEN GASES UM EIN KURVENFÖRMIGES HINDERNIS

Von N. A. SLIOSKIN

(*Vorgelegt von S. A. Čaplygin, Mitglied der Akademie, d. 13. IV. 1935*)

ZUSAMMENFASSUNG

In der Abhandlung „Über Gasstrahlen“ gibt S. Čaplygin [1] eine genaue Methode für Lösung des Problems der Bewegung eines idealen Gases unter der Bedingung, dass der Strom durch gerade Wände begrenzt ist. Für Fälle, wo die Geschwindigkeit des Gases nicht sehr gross ist (geringer als 136 m/sec., benutzt der Verfasser eine einfache angenäherte Methode zur Lösung dieses Problems.

In der vorliegenden Arbeit wird die Erweiterung der von Čaplygin entdeckten Näherungsmethoden für den Fall gekrümmter starrer Begrenzungen dargelegt.

Den Ideen von Levi-Cività und Villat folgend wird die Aufgabe durch Verfasser auf die Lösung einer Integrodifferentialgleichung (4) reduziert:

Als Beispiel wird die Strömung der Gase um ein kreisförmiges Hindernis untersucht. Die Aufgabe wird auf die Lösung einer nichtlinearen Integralgleichung (5) zurückgeführt. Die Existenz der Lösung kann für hinreichend kleine Werte von λ mittels der Methode der sukzessiven Annäherungen bewiesen und die Lösung selbst gefunden werden.

Institut für Mechanik
der Moskauer Staatsuniversität.

Eingegangen
d. 13. IV. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] С. А. Чаплыгин. Полное собрание сочинений, т. II. [2] Изв. Иваново-возн. политехн. инст., № 5, 1922.

ФИЗИКА

Н. А. ДОБРОТИН

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО УГЛАМ ПРОТОНОВ, ВЫБИТЫХ НЕЙТРОНАМИ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 25 IV 1935*)

В предыдущей заметке автора [1] была получена визуальным методом кривая распределения по углам протонов, выбитых нейтронами из парафина. Кривая эта в общем согласуется с результатами, полученными ранее Кюри [2]. В дальнейшем эти опыты были продолжены. Число протонов, зафиксированных визуальным методом, было доведено до 117 (вместо 77); затем с той же установкой была проведена серия опытов с фотографированием выбиваемых протонов. В этой серии опытов было зарегистрировано 145 протонов. Результаты визуальных наблюдений и фотографических практически совпадают между собой, что показывает также надежность визуального метода для подобных наблюдений.

По полученным фотографиям с помощью транспортира было определено распределение по углам проекций следов протонов на плоскость дна камеры Вильсона. Из полученной кривой по методу, предложенному автором [3], было вычислено отнесенное к единице телесного угла распределение протонов по пространственным углам ϑ — угол между направлением движения нейтрона до удара и протона после удара. Полученная окончательная кривая может быть приближенно представлена с помощью выражения $\cos^5\vartheta$. Расхождение между этими данными и результатами Кюри лежит в пределах ошибок опытов.

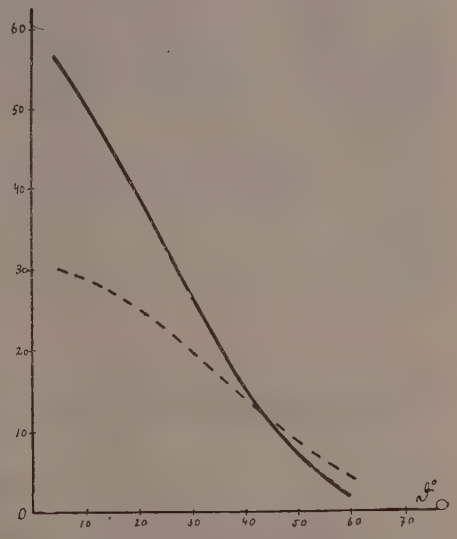
Ряд других авторов ([4, 5, 6, 7]), в работах которых протоны выбивались из газа, наполнявшего камеру Вильсона, нашел, что отнесенное к единице телесного угла распределение протонов по углам соответствует $\cos\vartheta$. Однако вопреки мнению Оже [8] и некоторых других в этом нет противоречия.*

Действительно Кюри в своей работе ввел поправку только на то, что протоны, выбиваемые под углом ϑ, должны проходить в парафине путь в $\frac{1}{\cos\vartheta}$ раз больший, чем протоны, выбиваемые на той же глубине парафина под углом 0°. Поэтому эффективный слой парафина для протонов, выбитых под углом ϑ, в $\frac{1}{\cos\vartheta}$ раз меньше, чем эффективный слой для протонов, выбитых под углом 0°, и, следовательно, полученные ординаты кривой распределения по углам надо разделить на $\cos\vartheta$. Но этого недостаточно. Если обозначить через v_0 скорость протона, выбитого под углом 0°, и v_ϑ — скорость протона, выбитого под углом ϑ, то $v_\vartheta = v_0\cos\vartheta$. Поэтому эффективный слой парафина при увеличении угла ϑ уменьшается еще вследствие того, что протоны, выбитые под большими углами, имеют меньшую скорость чем протоны, выбитые под малыми углами. Так

* Чадвик в своей бекеровской лекции о нейтронах [9] считает, что результаты Кюри согласуются с результатами Оже и Моно-Герцена. Но это является недоразумением, так как Чадвик ссылается не на основную работу Кюри, а на его предварительное сообщение [10], в котором Кюри основывался на ошибочном вычислении телесного угла, стягиваемого камерой (см. об этом примечание в основной работе Кюри). Это утверждение Чадвика повторено и в книге Курчатова „Расщепление атомного ядра", 1935.

как пробег протонов приблизительно пропорционален 3-й степени их скорости,* то вследствие этого эффективный слой парафина с увеличением угла будет изменяться приблизительно как $\cos^3 \vartheta$. Таким образом, если отнесенное к единице телесного угла распределение по углам протонов, выбитых из газа, соответствует $\cos \vartheta$, то распределение протонов, выбитых из парафина, должно соответствовать $\cos^5 \vartheta$, что и было найдено на опыте.

Это заключение было подтверждено контрольными опытами с заменой парафиновой пластинки, из которой выбивались протоны, тонкой парафиновой пленкой толщиной 10—25 μ. Для небольших углов ϑ, для которых наибольший путь протона в этой пленке еще меньше полного пробега протона в парафине, эффективный слой парафина не будет зависеть от угла и распределение будет соответствовать $\cos \vartheta$. Для больших же углов распределение будет соответствовать распределению протонов, выбитых из толстого слоя парафина. На приводимом рисунке сравниваются эти две кривые (сплошная кривая — распределение для толстого слоя; пунктир — для пленки).



——— Distribution-in-angle of protons projected from a thick layer of paraffin.
– – – – – Distribution-in-angle of protons projected from a film.

Опыты эти были проведены визуальным методом. Всего в них было зарегистрировано 67 протонов. То, что и для малых углов кривая распределения для тонкой пленки не вполне соответствует $\cos \vartheta$, должно быть объяснено тем, что в пленке имелись места, толщина которых по крайней мере приближалась к полному пробегу протонов в парафине. Тем не менее из сопоставления кривых ясно видно, что при уменьшении толщины лося парафина распределение по углам приближается к $\cos \vartheta$.

Таким образом, отнесенное к единице телесного угла распределение по углам протонов, выбитых нейтронами, соответствует $\cos \vartheta$. При переходе к системе координат, в которой остается неподвижным центр инерции системы нейтрон—протон, это дает изотропное распределение. Такое же распределение по углам получается и при соударении упругих шаров одинаковой массы. Поэтому при соударении нейтрона с протоном их можно приближенно рассматривать как упругие шары.

В противоречии с этими результатами находятся работы Боннера и Мотт-Смита ([11]) и Гаркинса, Ганса, Кэмена и Ньюсона ([12]). В первой из этих работ авторы, работая с газом, получили распределение протонов по углам, приближающиеся к распределению, найденному Кюри (при

* Точная форма кривой пробег — скорость в данном случае несущественна.

работе с парафином). К сожалению, в работе приводится слишком мало данных об условиях опыта, для того, чтобы можно было судить о причине такого несоответствия. В частности, в работе даже не указывается, отнесено ли приводимое авторами распределение по углам к единице телесного угла или нет.

Во второй работе авторы, также работая с газом, нашли, что общее, не отнесенное к единице телесного угла распределение протонов по углам имеет максимум приблизительно при угле в 20°. Возможно, однако, что это расхождение объясняется геометрическими условиями их опытов и что при пересчете этих данных к единице телесного угла и в этом случае получится $\cos\vartheta$. Наиболее странным в этой работе является то, что полученная этими авторами кривая распределения протонов по углам простирается до 120°, тогда как из закона сохранения количества движения вытекает, что угол между направлением движения нейтрона до удара и протона после удара не может превышать 90°.

Физический институт им. П. Н. Лебедева.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
25 IV 1935.

PHYSICS

THE DISTRIBUTION-IN-ANGLE OF PROTONS PROJECTED BY NEUTRONS

By N. A. DOBROTIN

(*Communicated by S. I. Wawilow, Member of the Academy, 25. IV. 1935*)

In a previous notice (1), the author gave a curve of the distribution-in-angle of protons projected by neutrons from paraffin, as obtained by him by the visual method. This curve agrees on the whole with the results previously obtained by Kurie (2). The writer went on with his experiments, bringing the number of protons determined by the visual method to 117 (instead of 77); the same apparatus was further used in endeavouring to photograph the protons projected. A total of 145 protons was recorded in the course of this series of experiments. The results of both visual and photographic observations were practically identical, which also shows the reliability of the visual method for this kind of observations.

A protractor was used to determine from the photographs taken the distribution-in-angle of the projections of proton tracks on to the bottom plane of the Wilson chamber.

The curve obtained was used to calculate, according to the method suggested by the writer (3), the distribution of protons according to the solid angles ϑ referred to unit solid angle, ϑ being the angle formed by the initial direction of motion of the neutron and that in which the proton is projected. The curve finally obtained may be approximately represented by the expression $\cos^5\vartheta$. The divergence between these data and Kurie's results lies well within the experimental errors.

A number of authors ([4, 5, 6, 7]), who had experimented with the projection of protons from a gas filling a Wilson chamber found that the distribution-in-angle of protons, referred to unit solid angle, corresponds to $\cos\vartheta$. This, however, implies no contradiction, in spite of the opinion expressed by Auger ([8]) and some others.*

In his work Kurie had indeed applied a correction only for the fact that the protons projected at an angle ϑ must traverse in the paraffin a path $\frac{1}{\cos\vartheta}$ times greater than those projected from the same depth of paraffin at an angle of 0°. Thus, for the protons projected at an angle ϑ, the effective layer of paraffin is $\frac{1}{\cos\vartheta}$ times less than that for the protons projected at an angle 0°, so that the ordinates obtained for the distribution-in-angle curve should be divided by $\cos\vartheta$. This, however, is not all. If the velocity of the proton projected at an angle 0° is denoted by v_0, and that of the proton projected at an angle ϑ, by v_ϑ, then $v_\vartheta = v_0 \cos\vartheta$. Therefore an increase of the angle ϑ results in a reduction of the effective layer of paraffin also because the protons projected at greater angles have a lower velocity than those projected at smaller angles. As the path of the protons is nearly proportional to the 3rd power of their velocity,** an increase in the angle will therefore cause the effective layer of paraffin to vary approximately as $\cos^3\vartheta$. If, therefore, the distribution-in-angle of protons projected from a gas corresponds to $\cos\vartheta$, that of the protons projected from paraffin should correspond to $\cos^5\vartheta$, and this is what has been confirmed by experiment.

This opinion was confirmed by control experiments, when the paraffin plate, from which the protons had been projected, was replaced by a thin paraffin film 10—25 μ thick. For small values of angle ϑ, for which the maximum path of the proton in this film is as yet shorter than the full path of the proton in the paraffin, the effective paraffin layer is not affected by the angle, the distribution-in-angle being $\cos\vartheta$. As to large angles, the distribution will be the same as that of the protons projected from a thick paraffin layer. The appended graph (p. 517) gives a comparison of these two curves.

These experiments were made by the visual method, the total number of recorded protons being 67. The fact that, even for the smaller angles, the distribution curve of the thin film does not altogether correspond to $\cos\vartheta$, should be put down to the presence in the film of some spots whose thickness at least approximates the full path of the protons in the paraffin. Nevertheless, it is obvious from a comparison of the curve that a reduction in the thickness of the paraffin layer causes the distribution-in-angle to approach $\cos\vartheta$.

If referred to unit solid angle, the distribution-in-angle of the protons projected by neutrons thus corresponds to $\cos\vartheta$. In passing to a system of coordinates with a centre of inertia of the neutron-proton system, this

* In his Bakerian lecture on neutrons, Chadwick ([9]) states that the results obtained by Kurie agree with those of Auger and Monod-Herzen. This, however, is an error, since the article quoted by Chadwick is not Kurie's fundamental work, but only a preliminary paper ([10]) based on an incorrect computation of the solid angle subtended by the chamber (cf. a note on the subject in Kurie's fundamental work). Chadwick's statement recurs in Kurčatov's book „The Splitting-Up of the Atomic Nucleus", 1935.

** The exact shape of the path-velocity curve is in this case of no importance.

would give an isotropic distribution. A similar distribution-in-angle would result from a collision of elastic spheres of equal mass. The colliding neutron and proton might therefore practically be regarded as elastic spheres.

At variance with these results are the experiments made by Bonner and Mott-Smith ([11]), as well as those of Harkins, Gans, Kamen, and Newson ([12]). As stated in the first of their papers, the authors, who conducted their experiments on gas, obtained a distribution-in-angle of the protons approaching that found by Kurie (who experimented on paraffin). It is regrettable, however, that their work contains such a scarcity of data regarding the conditions of the experiment as to make it impossible to form a conjecture as to the cause of the divergence. Amongst other things, the authors omit to mention whether the distribution-in-angle given by them has been referred to unit solid angle, or not.

In the second of their papers, the authors, who also worked on gas, found that the general distribution-in-angle of the protons, not referred to unit solid angle, had its maximum at an angle of about 20°. This divergence may, however, be due to the geometric conditions of their experiments, and, should their data be referred to unit solid angle, they might also possibly give $\cos\vartheta$. The strangest thing about this work is that the curve of the distribution-in-angle of the protons, as obtained by these authors, extends up to 120°, while, from the law of conservation of momentum it follows that no angle formed by the initial direction of motion of the neufron and that in which the proton is projected can exceed 90°.

P. N. Lebedev Physical Institute,
Academy of Sciences of the USSR.
Moscow.

Received
25. IV. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Н. А. Добротин, ДАН, т. I, 179, 1934. N. Dobrotin, C. R. Acad. Sci. URSS v. I, 180, 1934. [2] F. N. Kurie, Phys. Rev., 44, 463, 1933. [3] Н. А. Добротин, ДАН т. III, 241, 1934. N. A. Dobrotin, C. R. Acad. Sci. URSS, v. III, 243, 1934. [4] P. Auger et G. Monod-Herzen, C. R. (Paris), **196**, 1102, 1933. [5] L. Meitner und K. Philipp, ZS. f. Phys., **87**, 484, 1934. [6] G. Monod-Herzen, Journ. de Phys. et le Rad., V, 95, 1934. [7] R. Jaeckel, ZS. f. Phys., **91**, 493, 1934. [8] P. Auger, C. R. (Paris), **198**, 365, 1934. [9] J. Chadwick, Proc. Roy. Soc., A, **142**, 1, 1934. [10] F. N. Kurie, Phys. Rev., **43**, 672, 1933. [11] T. W. Bonner and L. M. Mott-Smith, Phys. Rev., **46**, 258, 1934. [12] W. D. Harkins, D. M. Gans, M. Kamen and H. W. Newson, Phys. Rev., **47**, 511, 1935.

ФИЗИКА

М. ДИВИЛЬКОВСКИЙ и М. ФИЛИППОВ

ИЗМЕРЕНИЕ НАПРЯЖЕННОСТИ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ УЛЬТРАВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ

(*Представлено академиком Л. И. Мандельштамом 1 IV 1935*)

Исследованию физических явлений в полях высокой частоты (ν свыше 10^7 сек.$^{-1}$) препятствуют трудности, связанные с измерением напряженности этих полей, вследствие невозможности надежной градуировки электроизмерительных приборов при этих частотах. Действительно, насколько нам известно, абсолютные измерения силы тока и напряженности полей при частотах 10^8 сек.$^{-1}$ до сих пор не были произведены сколько-нибудь надежно. К этому добавляется трудность, возникающая в связи с тем, что при сравнительно большой интенсивности полей объемы их малы.

Настоящая работа, возникшая в связи с исследованием влияния полей высокой частоты на оптические процессы, ставит своею целью разрешение этой измерительной задачи в отношении магнитного поля.

Источником колебаний служил построенный нами генератор УКВ на лампе Г 120 завода „Светлана", который при волне $\lambda = 4.1$ м давал 1.5 kW колебательной мощности. С контуром генератора была связана настроенная лехерова система, в пучности которой производились измерения. Измерения силы тока и напряженности поля производились, как описывается ниже, независимо, что давало возможность контроля результатов измерений при помощи формул, связывающих ток и поле в лехеровой системе.

1. Измерение тока. Для измерения тока в лехеровой системе мы использовали то обстоятельство, что провода системы в пучности тока заметно нагреваются. Определяя скорость нагревания и зная сопротивление материала провода при этой частоте, легко можно рассчитать силу тока. Определение скорости повышения температуры провода производилось следующим образом:

На провод ($\Phi = 3$ мм Cu) наклеивался маленький кусочек парафина (температура плавления $= 52°$ C)* или нафталина (температура плавления $= 75°$ C)* и измерялось время от момента включения генератора до оплавления. Амплитуда силы тока выводилась по формуле:

$$I_0 = \sqrt{\frac{2AQ\Delta T}{R\tau}}, \qquad (1)$$

где A — механический эквивалент тепла, Q — теплоемкость единицы длины провода, ΔT — разность температуры плавления применяемого вещества и комнатной, R — сопротивление в омах единицы длины провода (с учетом скин-эффекта).

Поверка этого метода измерения тока производилась на переменном токе ($\nu = 50$ сек.$^{-1}$) сравнением показаний амперметра и выведенных указанным путем значений силы тока. Полученные значения при малых

* Парафин представляет удобство ввиду подходящей температуры плавления. Ввиду того, что точка плавления парафина довольно неопределенна, мы произвели определение ее для применявшегося нами образца. Она оказалась $52 \pm 1°$ C.

временах (τ не выше 15 сек.) совпадали в пределах точности прибора, которая не превышала 3%, при больших временах нагревания ($\tau \simeq 25$—30 сек.) обнаруживается тенденция к небольшому систематическому расхождению (около 4%) между значениями силы тока, измеренными по нашему методу, и показаниями прибора. Первые значения были несколько меньше вторых, что, очевидно, объясняется влиянием теплоотдачи, которая начинает сказываться при этих промежутках времени. Таким образом в обычных условиях опыта, когда время измерения не превышало 15 сек., поправка на охлаждение проводов оказывается при указанной точности опыта излишней.

2. Непосредственное определение напряженности магнитного поля. Задача о выделении тепла в металлическом шаре, вращающемся в заданном постоянном магнитном поле, была решена Герцом [1]. Задача о металлическом шаре, помещенном в однородном переменном магнитном поле, меняющемся гармонически со временем, может быть легко сведена к случаю шара вращающегося в однородном постоянном поле, если рассматривать переменное поле как суперпозицию двух однородных полей, вращающихся в противоположных направлениях. В этом случае, как можно показать, энергия, выделяющаяся в шаре, есть сумма энергий, выделяемых каждым из двух полей в отдельности. Соответствующая формула для поглощаемой мощности есть:

$$W = \frac{3}{16} H_0^2 r^2 \sqrt{\frac{2\rho\omega}{\pi}}, \qquad (2)$$

где H_0 — амплитуда переменного поля, r — радиус шара, ρ — удельное сопротивление вещества шара, ω — угловая частота поля; все в единицах CGSM. Следовательно, помещая в исследуемое магнитное поле металлический шарик и наблюдая за повышением его температуры, можно определить напряженность поля. Соответствующая расчетная формула для амплитуды напряженности поля в эрстедах имеет вид:

$$H_0^2 = \frac{37.06 \cdot 10^3 r \cdot q \, \Delta T d}{\sqrt{\rho\omega}\,\tau}, \qquad (3)$$

где q — удельная теплоемкость вещества шара, d — плотность вещества шара, ΔT — наблюдаемое за время τ повышение температуры шара.

Для наблюдения за повышением температуры шара мы пользовались уже описанным методом оплавления парафина. На шарик, подвешанный по середине между проводами лехеровой системы в пучности магнитного поля, наносился очень маленький кусочек парафина и за плавлением его наблюдалось в трубу.

Естественное охлаждение шарика ввиду малости размера последнего ($r = 2$ и 3 мм) должно быть учтено даже при малых временах оплавления парафина (в наших условиях от 5 сек. и выше в зависимости от вещества шарика). Верхний предел соответствующей поправки к формуле (3) оценивался нами следующим образом.

Мы снимали кривую охлаждения предварительно нагретого шарика, поставленного в те же условия, что и при измерении поля, с тем лишь различием, что нитью подвеса служили тонкие провода термопары. Таким образом мы могли судить о количестве тепла, теряемого шариком при каждой данной температуре. Пользуясь этими данными, можно оценить максимальные потери тепла при нагревании шарика.

3. Контрольное определение напряженности магнитного поля по силе тока. Одновременно с каждым прямым измерением поля при помощи шарика, мы производили измерения силы тока в пучности уже указанным методом. Напряженность магнитного поля в середине между проводами и в плоскости их определялось по формуле

$$H_0 = \frac{0.4\, I_0}{\delta}, \qquad (4)$$

где δ — половина расстояния между осями токов.

Вследствие неоднородности поля и вследствие того, что положение шарика относительно проводов лехеровой системы несколько менялось при различных измерениях, вместо формулы (4) мы пользовались формулой, дающей среднее значение напряженности поля в объеме шара радиуса 4 мм. Это среднее значение оказывается на 2% ниже значения, вычисленного по формуле (4).

4. Результаты измерения поля в лехеровой системе. Прямые измерения поля производились с помощью шариков: свинцовых, висмутовых, цинковых и сплава д'Арсе. Типичные результаты измерения поля с помощью свинцового шарика ($r = 3$ мм) и д'Арсе ($r = 2$ мм) даны в эрстедах в столбцах 1 и 4 приводимой ниже таблицы.

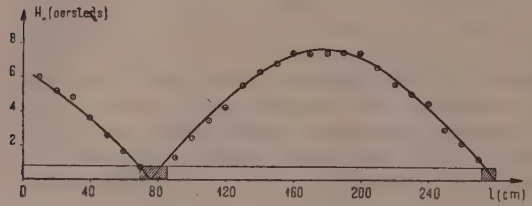
№№	Свинцовый шарик Sphère de plomb			Шарик из сплава д'Арсе Sphère d'alliage d'Arcet		
	1	2	3	4	5	6
1	7.2		7.2	6.8		7.3
2	7.2		7.6	6.6		7.2
3	7.2		7.3	6.1		7.0
4	6.8		7.0	6.5		7.0
5	6.7		7.2	6.2		7.2
6	7.0	+0.6	7.2	6.6	+0.5	7.0
7	6.7		7.0	6.9		7.5
8	6.8		7.3	6.9		7.4
9	7.0		7.1	6.7		7.2
10	6.7		7.3	6.7		7.3
11	7.2		7.6	6.8		7.4
12	7.3		7.4	6.6		7.1

В столбцах 2 и 5 приведены максимальные значения поправки, вызываемой теплоотдачей шариков. Действительные поправки должны быть несколько меньше. В столбцах 3 и 6 даны соответствующие значения поля, определенные по силе тока в проводах Лехера.

Вследствие колебаний мощности генератора определение средних при повторении измерений не имеет смысла. Поэтому в таблице сопоставляются значения поля для каждого отдельного измерения. В этих ориентировочных измерениях мы не стремились к особому повышению точности. Возможная ошибка в результатах измерения поля по току в проводах достигает 10%, а по шарикам примерно вдвое меньше. Таблица показывает, что в пределах этой точности совпадение обоих методов вполне удовлетворительное.

Для получения большей точности необходим более тщательный учет потери тепла и более точное значение величин, которые входят в расчетные формулы.

5. Прибор для измерения напряженности магнитного поля. Обыкновенный ртутный термометр, будучи помещенным в поле, показывает повышение температуры, наблюдая за скоростью нарастания которой можно судить о напряженности поля, если предварительно „проградуировать“ термометр, пользуясь способом а бсолютного определения, изложенным выше.* Таким методом с грубым термометром нам удалось измерить поля не слабее ~ одного эрстеда и снять кривую распределения абсолютной величины амплитуды магнитного поля вдоль Лехера. Из приводимого чертежа видно, что в узлах магнитного поля термометр не показывает повышения температуры. Следовательно, электрическое поле, которое в наших опытах в этих точках доходило до 2.500 V/см (вычислено по данным для магнитного поля), не влияет на показания термометра. Градуировка термометра, произведенная при определенной частоте, легко может быть распространена на любые частоты.



Настоящая работа была выполнена по инициативе и под руководством акад. Л. И. Мандельштама и проф. Г. С. Ландсберг.

Физический институт Академии Наук СССР.
Физический институт Московского государственного университета.

Поступило
1 IV 1935.

PHYSIQUE

MESURE DE L'INTENSITÉ DES CHAMPS MAGNÉTIQUES DE TRÈS HAUTE FRÉQUENCE

Par M. DIVILKOVSKIJ et M. FILIPPOV

(*Présenté par L. I. Mandelstam, de l'Académie, le 1. IV. 1935*)

L'investigation des phénomènes physiques qui ont lieu dans les champs de fréquence très élevée (au-dessus de 10^7 sec.$^{-1}$) est entravée par la difficulté de la mesure de l'intensité de ces champs, par suite de l'impossibilité, à ces fréquences, de graduer avec certitude les appareils électriques nécessaires. A notre connaissance, les mesures absolues des courants et des champs de fréquence d'environ 10^8 sec.$^{-1}$ n'ont pas été effectuées jusqu'à présent d'une manière plus ou moins exacte. Les difficultés augmentent encore lorsque les champs, étant comparativement intenses, sont nécessairement de volume exigu.

* Уже после окончания настоящей работы нам стало известно, что попытки таких измерений магнитного поля при частотах 10^7 делались Ф. Эсклангоном (2).

Les recherches que nous présentons, effectuées en raison de l'intérêt qu'elles ont pour l'étude de l'effet des champs de haute fréquence sur les phénomènes optiques, ont pour but de résoudre ce problème.

Un oscillateur à lampe G 120 de l'usine „Svetlana" servait de source d'oscillations. Il développait une puissance d'oscillations d'environ 1.5 kW à la longueur d'onde 4.10 mètres ($\nu = 0.73 \cdot 10^8$). Un système de fils parallèles accordé était couplé au circuit oscillant; les mesures étaient effectuées au maximum du champs magnétique c'est à dire au noeud du champ électrique. Les mesures du courant et de l'intensité du champ s'effectuaient indépendamment, de la façon exposée ci-dessous, ce qui permettait de contrôler les résultats à l'aide des formules qui lient le courant au champ magnétique dans un système de fils parallèles.

1. Mesure du courant. Pour mesurer le courant dans les fils, nous avons tiré parti de l'échauffement sensible des fils vers le maximum du courant. Si l'on détermine la vitesse de cet échauffement et si l'on connaît la résistance ohmique des fils à cette fréquence, il est facile de calculer le courant.

La mesure de l'augmentation de la température des fils s'effectuait de la façon suivante:

Nous collions sur le fil ($d = 3$ mm, cuivre) un petit morceau de paraffine* (point de fusion 52°) ou de naphtaline (75°) et mesurions le temps τ qui s'écoulait entre le moment où l'oscillateur commençait à fonctionner et le moment correspondant à la fusion de ces substances.

L'amplitude du courant se déduisait suivant la formule:

$$I_0 = \sqrt{\frac{2AQ\,\Delta T}{R\tau}}, \qquad (1)$$

A étant l'équivalent mécanique de la chaleur, Q la chaleur spécifique de l'unité de longueur du fil, R sa résistance en ohms pour la fréquence donnée, et ΔT la différence entre la température du fusion et la température initiale.

Le contrôle de cette méthode se faisait au courant alternatif ($\nu = 50\ \mathrm{sec}^{-1}$) par comparaison de la lecture d'un ampèremètre et du chiffre déduit par la méthode exposée. Les données obtenues coïncidaient dans les limites de la précision de l'ampèremètre (environ 3%), si les temps correspondants étaient courts (τ moins de 15 sec.). Pour des temps plus longs ($\tau \sim 25$—30 sec.), les chiffres obtenus par notre méthode étaient systématiquement inférieurs d'environ 4% aux valeurs du courant indiquées par l'ampèremètre. Il est facile d'expliquer cette différence par l'influence des pertes de chaleur qui deviennent sensibles pour ces durées.

Il est donc superflu dans les limites de précision indiquées de tenir compte des pertes de chaleur dans les conditions ordinaires, quand le temps nécessaire aux mesures n'excède pas 15 secondes.

2. Mesure directe de l'intensité du champ magnétique. Hertz[1] a résolu le problème de l'induction dans une sphère métallique tournant autour d'un axe fixe dans un champ magnétique constant donné. Le problème d'une sphère métallique soumise à l'action d'un champ magnétique homogène variant comme le sinus des temps, peut être facile-

* La paraffine présente des avantages tenant á sa tampérature de fusion. Cette températnre étant assaz indecise, nous l'avons détermirée pour notre echantillon à $52 \mp 1°$.

ment réduit au problème de Hertz, si l'on considère ce champ comme orméf par superposition de deux champs homogènes tournant autour d'un même axe dans des directions opposées. On peut alors démontrer que l'énergie qui se développe dans ce cas dans la sphère est égale à la somme des énergies développées par chacun de ces champs. La puissance absorbée s'exprime par la formule:

$$W = \frac{3}{16} H_0^2 r^2 \sqrt{\frac{2\rho\omega}{\pi}}, \qquad (2)$$

H_0 étant l'amplitude du champ, r le rayon de la sphère, ρ sa résistance spécifique, ω la fréquence angulaire, le tout en unités C. G. S. M.

Il est possible par conséquent de mesurer l'intensité du champ magnétique en y plaçant une sphère métallique et en observant l'augmentation de sa température. La formule pour le calcul du champ (en oersteds) sera:

$$H_0^2 = \frac{37.06 \cdot 10^3 rqd\,\Delta T}{\sqrt{\rho\omega\pi}}, \qquad (3)$$

q étant la chaleur spécifique de la substance de la sphère, d sa densité et ΔT l'augmentation de la température pendant le temps τ.

Pour déterminer l'augmentation de la température de la sphère, nous employions la méthode déjà exposée de fusion de paraffine. Nous placions une petite sphère métallique entre les fils parallèles à égale distance de chacun d'eux au maximum du champ magnétique et nous y attachions un très petit grain de paraffine, dont nous observions la fusion à l'aide d'une lunette.

Il faut tenir compte du refroidissement naturel de la sphère, même si les temps d'observation sont courts (dans nos expériences τ était de 5 secondes au minimum), vu les dimensions réduites de la sphère ($r = 2$ et 3 mm). Nous évaluions la limite supérieure de la correction correspondante de la façon suivante: nous observions le refroidissement naturel de la sphère préalablement échauffée et placée dans les mêmes conditions que pendant les mesures du champ, avec la seule différence que la sphère était suspendue à des fils fins reliés à un couple thermo-électrique. Nous pouvions évaluer de cette façon la chaleur perdue par la sphère à chaque température donnée. Opérant avec ces données, on peut évaluer les pertes maxima de chaleur pendant l'échauffement de la sphère.

3. Contrôle des mesures directes par les mesures du courant. Simultanément avec chaque mesure directe du champ à l'aide de la sphère, nous mesurions le courant par la méthode exposée. L'intensité du champ magnétique dans le plan des fils et à distance égale de chacun d'eux s'exprime par la formule:

$$H_0 = \frac{0.4\, I_0}{\delta}, \qquad (4)$$

δ étant la demi-distance entre les axes des courants. Le champ dans l'espace de la sphère n'étant pas strictement homogène, et la position de la sphère par rapport aux fils variant légèrement pendant les mesures, nous calculions l'intensité moyenne du champ dans l'espace d'une sphère de rayon 4 mm. Cette intensité moyenne est d'environ 2% inférieure à la valeur obtenue de la formule (4).

4. Résultats des mesures de l'intensité du champ
Les mesures directes de l'intensité du champ étaient effectuées avec des sphères de plomb, de bismuth, de zinc et d'alliage d'Arcet. Les résultats typiques des mesures directes de l'intensité du champ à son maximum entre les fils parallèles au moyen d'une sphère de plomb ($r = 3$ mm) et d'une sphère d'alliage d'Arcet ($r = 2$ mm) sont donnees en oersteds dans les colonnes 1 et 4 du tableau ci-dessus (p. 523).

Les valeurs maxima des corrections nécessitées par les pertes d chaleur des sphères sont indiquées dans les colonnes 2 et 5. Les corrections réelles doivent leur être un peu inférieures. Les valeurs de l'intensité du champ, determinées simultanément à l'aide de mesures du courant dans les fils, sont indiquées dans les colonnes 3 et 6.

La puissance des oscillations n'étant pas absolument constante, le calcul des valeurs moyennes des résultats des observations répétées est superflu et les valeurs données dans le tableau doivent être comparées pour chaque mesure. Notre but n'étant que de nous orienter dans l'intensité du champ, nous ne cherchions pas à atteindre une grande précision, et l'erreur possible dans les mesures à l'aide du courant atteint 10%, et dans les mesures à l'aide des sphères est environ deux fois moindre. On peut voir dans le tableau que dans ces limites la coïncidence des deux séries de données est tout-à-fait satisfaisante. Il n'est pas difficile d'obtenir une précision plus grande en évaluant d'une façon plus précise les pertes de chaleur et les quantités qui figurent dans les formules.

Appareil pour la mesure de l'intensité des champs magnétiques. Si l'on place dans le champ magnétique un thermomètre à mercure à reservoir compact, préalablement „gradué" à l'aide de la méthode de mesure absolue exposée ci-dessus on peut déduire l'intensité du champ en observant la vitesse d'augmentation de sa température.* Par ce moyen, nous avons pu mesurer des champs d'intensité d'environ 1 oersted au minimum, avec un thermomètre assez grossier, et relever la courbe de la distribution du champ magnétique le long des fils parallèles. On peut voir sur le graphique (p. 524) que le thermomètre n'indiquait pas d'augmentation de température dans les noeuds du champ magnétique.

Par conséquent, le champ électrique, qui atteignait dans nos expériences 2500 V/cm en ces points (ce qui découle des formules des fils parallèles), n'exerce pas d'influence sur le thermomètre. Le thermomètre, gradué à une fréquence donnée, peut être facilement employé pour d'autres fréquences.

Ces recherches ont été effectuées de par l'initiative et sous la direction de L. Mandelstam, de l'Académie, et du professeur G. Landsberg.

Institut de Physique de l'Académie des Sciences de l'URSS.
Institut de Physique de l'Université de Moscou.

Manuscrit reçu le 1. IV. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITTÉRATURE CITÉE

[1] Hertz. Schriften vermischten Inhalts, Leipzig, 1895, p. 37. [2] F. Esclangon, C. R., 193, 15, 1931.

* Nous avons appris, quand nos recherches étaient déjà terminées, que M. F. Esclangon a déjà cherché à mesurer l'intensité du champ magnétique de fréquence 10^7 par une méthode semblable (2).

ФИЗИКА

В. ФРЕДЕРИКС и В. ЦВЕТКОВ

ОБ ОРИЕНТИРУЮЩЕМ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА МОЛЕКУЛЫ АНИЗОТРОПНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

(*Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 30 IV 1935*)

В предыдущей работе [1] мы видели, что в анизотропно-жидком веществе, помещенном в электрическое поле, возникает движение, становящееся интенсивнее с увеличением поля и совершенно искажающее истинную картину воздействия поля на вещество. Далее было установлено, что при данном напряжении в слое жидкости, толщина которого не превышает „критической толщины", вещество остается неподвижным. Отсюда можно было заключить, что при применявшихся частотах ($\nu \leqslant 10^3$) ориентирующее действие электрического поля, во всяком случае, не превышает действия возникающего потока. Тем не менее, можно было бы попытаться обнаружить это непосредственное влияние электрических сил, тем или иным способом устранив турбулентное движение вещества. Одним из таких способов служит использование полей, частота котых явыше „критической", для *p*-azoxyanisol'a равной $3 \cdot 10^5$ — по измерениям Каста [2]. Однако имеется и другая возможность, не связанная с нежелательным изменением частоты — наблюдение за слоем жидкости, толщина которого меньше „критической толщины E". Но так как в этом тонком слое ориентирующее воздействие E не в состоянии произвести каких-либо изменений, то для его обнаружения приходится пользоваться дополнительными внешними силами, источником которых может быть, например, магнитное поле.

Применявшийся нами метод состоял в следующем. Анизотропно-жидкое вещество помещалось между выпуклой и плоской поверхностями двух стекол, образуя, таким образом, тонкий плоско-вогнутый слой, толщина которого могла быть определена в любой точке, если был известен радиус кривизны выпуклого стекла. Если затем предоставить магнитному полю действовать на такой препарат, то, как известно [3], для всякого напряжения H существует определенная „критическая толщина Z", т. е. наименьшая толщина слоя, в котором магнитное поле в состоянии нарушить ориентацию препарата, вызванную поверхностью стекла („спонтанная ориентация"), причем H и Z связаны соотношением [4]

$$HZ = K, \qquad (1)$$

где K — постоянно для данного вещества и температуры.

Представим себе далее, что такой деформированный магнитным полем препарат подвергается действию электрических сил; в таком случае имеются две возможности:

1) „Критическая толщина E" меньше „критической толщины H"; тогда возникшее турбулентное движение жидкости смазывает всю картину, вызванную действием магнитного поля.

2) „Критическая толщина E" больше (значительно) „критической толщины H". В этом случае турбулентное движение, происходящее в более толстых слоях не окажет никакого влияния на „критическую границу H", которая, однако, подвергнется ориентирующему дей-

ствию электрического поля (действие поля в чистом виде). Действительно, при такой постановке опыта, анизотропная частица, не участвующая в потоке, испытывает вращающие силы электрического поля, которые, не будучи в состоянии сами по себе нарушить ее „спонтанную“ ориентацию, могут усилить или ослабить вращающее действие магнитных сил. Таким образом, используя вторую возможность и изучая изменение „критической границы H^{α}“ под действием электрического поля E, можно судить о характере этого воздействия.

Подобные исследования в электрических полях с частотою $\nu = 10^3$ приводят к следующим результатам для трех изученных нами веществ:

p-azoxyanisol. Если путем соблюдения особых мер[1]) вещество ориентировано однородно (оптические оси молекул не только параллельны стеклу, но и параллельны между собой), то

1) $E \parallel H$ ($H \perp$ поверхности стекол) увеличивает „критическую границу H^{α}“, т. е. ослабляет действие H;

2) $E \perp H$, $E \parallel$ оптическим осям в их „спонтанной“ ориентации ($H \perp$ поверхности стекол); „критическая граница H^{α}“ уменьшается, т. е. E усиливает действие H;

3) $E \perp H$, $E \perp$ оптическим осям молекул ($H \perp$ поверхности стекол); „критическая граница H^{α}“ не изменяется.

p-acetoxybenzalazin. Вещество ориентировано нормально к поверхности.

1) $E \parallel H$ ($H \parallel$ поверхности стекол); „критическая граница H^{α}“ увеличивается, т. е. E ослабляет действие H.

2) $E \perp H$, $E \parallel$ оптическим осям молекул; „критическая граница H^{α}“ уменьшается, т. е. E усиливает действие H.

Dibenzalbenzidin. Вещество ориентировано нормально к поверхности.

1) $E \parallel H$ ($H \parallel$ поверхности стекол); „критическая граница H^{α}“ уменьшается, т. е. E усиливает действие H.

2) $E \perp H$ увеличивает „критическую границу H^{α}“, т. е. ослабляет действие H.

Принимая во внимание, что магнитное поле ориентирует молекулы их оптическими осями в направлении поля, из этих опытов можно сделать вывод, что в электрическом поле невысокой частоты ($\nu = 10^3$) молекулы *p*-azoxyanisol'a и *p*-acetoxybenzalazin'a устанавливаются оптическими осями перпендикулярно силовым линиям, тогда как оптические оси молекул dibenzalbenzidin'a располагаются вдоль по силовым линиям.

Количественное изучение зависимости толщины Z, соответствующей „критической границе H^{α}“, от величины приложенного поля E дает возможность решить, является ли ориентирующее действие электрического поля результатом дипольного строения жидкости или следствием ее диэлектрической анизотропии. Действительно, приняв вторую точку зрения и обозначая через α некоторый коэффициент пропорциональности, приходим к соотношению

$$H^2(\chi_1 - \chi_2) + E^2(k_1 - k_2) = \pi^2 \frac{\alpha}{Z^2}, \qquad (2)$$

где Z—толщина „критической границы“. Уравнение (2) показывает, что при постоянном H, E^2 должно быть линейной функцией $\frac{1}{Z^2}$. Измерение „критической границы“ при различных E оправдывает эту зависимость, как это видно из табл. 1.

Табл. 1 показывает зависимость $\frac{1}{Z^2}$ от E^2 при постоянном $H=6850$ гаус и частоте электрического поля $\nu=10^3$, для *p*-azoxyanisol'a.

Далее из уравнения (2) следует, что при

$$\frac{1}{Z}=0, \quad H^2(\chi_1-\chi_2)=-E^2(k_1-k_2),$$

иными словами при данной температуре всякому магнитному полю соответствует определенное электрическое поле, эквивалентмое ему. Нахождение этих эквивалентных значений E_e и H_e для *p*-azoxyanisol'a позволяет, пользуясь значениями k_2-k_1 из работы Ежевского (7), вычислять $\chi_1-\chi_2$ из соотношения

$$\chi_1-\chi_2=\frac{E_e^2}{H_e^2}(k_2-k_1). \qquad (3)$$

Так для

$$t=115^\circ\,\mathrm{C}$$

получаем

$$\chi_1-\chi_2=1.0\cdot 10^{-7}.$$

Мы полагаем, что эти опыты и ряд других, проделанные при частоте

$$\nu=10^3,$$

достаточно подтверждают правильность принятой нами точки зрения.

Нами была использована также другая возможность устранения движения жидкости — применение электрических полей высокой частоты. Как показали опыты, при частотах, бывших в нашем распоряжении ($3\cdot 10^5-6\cdot 10^5$), потоки в трех указанных веществах отсутствуют во всем анизотропно-жидком интервале (толщина слоя жидкости, при этом, не превышала 0.2 мм).

Полное отсутствие движения, даже в толстых слоях препарата, позволяет значительно повысить точность измерений, а для жидкостей, дающих нормальный слой (acetoxybenzalazin и dibenzalbenzidin) пользоваться одним электрическим полем, направленным $\perp$ поверхности стекла для acetoxybenzalazin'a и $\parallel$ стеклу для dibenzalbenzidin'a. Измерение „критической толщины“ Z при различных полях E устанавливает прямую пропорциоиальность E и $\frac{1}{Z}$, как это и следует из уравнения (2) при $H=0$.

Табл. 2 показывает зависимость „критической толщины“ Z от приложенного поля E для *p*-acetoxybenzalazin'a при

$$t=180^\circ\,\mathrm{C} \quad \text{и} \quad 3\cdot 10^5\leqslant\nu\leqslant 6\cdot 10^5.$$

На этой таблице представлены значения $\lg E$ и соответствующие значения $-\lg Z$. Воспользовавшись возможностью более точного измерения эквивалентных электрических и магнитных полей, мы нашли для *p*-azoxyanisol'a отношение их $\Theta=\frac{H_e}{E_e}$ для различных температур.

Значения Θ представляются табл. 3 (здесь H дано в гауссах, E — в CGS), показывающей убывание Θ с повышением температуры, что означает более быстрое уменьшение диэлектрической анизотропии *p*-azoxyanisol'a нежели диамагнитной. Пользуясь данными табл. 3 и значениями диэлектрических постоянных вещества, полученными Ежевским (7), из соотношения (3) можно вычислить разность магнитных восприимчивостей

p-azoxyanisol'a как функцию температуры. Полученные результаты изображены в табл. 4, где также указаны величины

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 4\pi (k_1 - k_2)$$

по Ежевскому. Как видно из таблицы, значения $\chi_1 - \chi_2$, полученные нами, хорошо согласуются с величиною χ_1, измеренной Фуа и Руайе (8) (по Фуа в анизотропно-жидком интервале χ_1 меняется от $-5.52 \cdot 10^{-7}$ до $-4.57 \cdot 10^{-7}$).

Таблица 1
Tabelle 1

$\frac{1}{Z^2} \cdot 10^5$	E^2
526	0
475	1.12
440	4.60
388	8.70
345	12.0
318	13.9
254	18.2

Таблица 2
Tabelle 2

$-\lg Z$	$\lg E$
2.61	0.74
2.69	0.80
2.72	0.83
2.76	0.85
2.80	0.92
2.87	0.98
2.93	1.03
2.97	1.08

Таблица 3
Tabelle 3

$t°$ C	$\Theta = \frac{H_e}{E_e}$
91.0	340
101.0	336
115.0	329
122.5	310
126.0	300
133.0	273
134.5	265

Таким образом результаты измерений, проделанных при частоте

$$\nu = 10^3$$

и при частотах

$$\sigma \cdot 10^5 \geqslant \nu \geqslant 3 \cdot 10^5,$$

оказываются совпадающими. Опыт показывает во всех случаях, что действие электрического поля на анизотропную жидкость пропорционально квадрату напряжения и следовательно не может быть результатом дипольного строения молекул (или их роев). Ориентация жидкости электрическим полем должна рассматриваться как следствие ее диэлектрической анизотропии.

При этом, поведение dibenzalbenzidin'a, имеющего совершенно симметричную формулу, не подчиняется правилу Цохера (9) (по которому молекулы с одинаковыми концами ориентируются перпендикулярно электрическому полю), что заставляет предполагать у молекулы этой жидкости наибольшую поляризуемость в направлении оптической оси.

Таблица 4 — Tabelle 4

Зависимость $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ и $\chi_1 - \chi_2$ от температуры для *p*-azoxyanisol'a при $3 \cdot 10^5 \leqslant \nu \leqslant 6 \cdot 10^5$

$t°$ C	$\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ по Ежевскому	$\chi_1 - \chi_2$ вычислен. по формуле (3)
120.6	0.16	$0.31 \cdot 10^{-7}$
124.4	0.15	$1.23 \cdot 10^{-7}$
128.8	0.11	$1.09 \cdot 19^{-7}$
131.4	0.10	$1.07 \cdot 10^{-7}$
134.3	0.02	$0.24 \cdot 10^{-7}$

Положительный характер двойного лучепреломления dibenzalbenzidin'a, повидимому, не может служить опровержением такой точки зрения, так как случай подобного же расположения диэлектрических и оптических осей имеет место у молекул *p*-äthoxybenzalamino-α-methylzimtsäureäthylester'a по измерениям Каста (10) и Дорна (11).

Физический институт
Ленинградского государственного университета.

Поступило
30 IV 1935.

ÜBER DIE ORIENTIERENDE WIRKUNG DES ELEKTRISCHEN FELDES AUF DIE MOLEKÜLE ANISOTROPER FLÜSSIGKEITEN

Von W. FRÉEDERICKSZ und V. CVETKOV (W. ZWETKOFF)

(*Vorgelegt von I. V. Grebenščikov, Mitglied der Akademie, d. 30. IV. 1935*)

Im vorigen Artikel (1) haben wir gezeigt, dass unter Einwirkung des elektrischen Feldes eine Bewegung in der anisotropen Flüssigkeit entsteht, welche das wahre Bild der Orientation der Moleküle im elektrischen Felde gänzlich verzerrt. Um diese wahre Orientation der Moleküle zu beobachten, muss die Bewegung der Flüssigkeit vermieden werden. Dieses kann einerseits durch Benutzung hoher ($\nu \geqslant 3 \cdot 10^5$) Frequenzen geschehen, wo nach Kast's (2) Untersuchungen die Bewegung ausbleibt. Andererseits kann man Beobachtungen der Flüssigkeit in sehr dünnen Schichten (dünner als die „kritische Dicke") anstellen, wo unseren vorherigen Ergebnissen (1) zufolge, keine Bewegung existiert. Da aber in diesem Fall die orientierende Wirkung des Feldes im Vergleich zu derjenigen der Wände des Gefässes zu klein wäre, um merkliche Veränderungen in der Flüssigkeit hervorzurufen, so müsste man noch eine auf die Moleküle einwirkende Kraft (z. B. ein Magnetfeld) hinzufügen.

Folgende Versuchsanordnung wurde angewandt: die zu untersuchende Flüssigkeit befand sich zwischen zwei Glasscheiben, einer flachen und einer gewölbten und bildete so eine dünne Schicht von ungleichmässiger Dicke. Wirkt ein Magnetfeld auf unser Präparat, so wird, bekanntlich (3) jedem Werte der Magnetfeldspannung H eine kritische Dicke Z_H, d. h. eine minimale Dicke, wo das Magnetfeld die Orientation der Moleküle durch die Glasoberflächen (spontane Orientation) überwältigt, entsprechen. Die Grössen H und Z_H sind durch die Gleichung (4)

$$H \cdot Z_H = K \qquad (1)$$

verbunden. Hier ist K für bestimmte Flüssigkeit und Temperatur konstant.

Wenn dann ein so durch das Magnetfeld deformiertes Präparat der Wirkung eines elektrischen Feldes ausgesetzt wird, so können 2 Fälle eintreten: Entweder ist die kritische Dicke bei der elektrischen Feldspannung $Z_E < Z_H$. Dann können wir nichts Neues beobachten, da die Bewegung der Flüssigkeit alles verwischt. Oder ist $Z_E \geqslant Z_H$. Dann können wir die Einwirkung des elektrischen Feldes auf die schon orientierten Moleküle beobachten. Es kann nämlich das elektrische Feld seine Wirkung auf die kritische Dicke Z_H ausüben.

Derartige Untersuchungen an 3 verschiedenen Flüssigkeiten liefern bei elektrischen Feldern von 10^3 Hertz Frequenz folgende Ergebnisse:

I. *p*-Azoxyanisol. Die Flüssigkeit ist homogen orientiert (1) d. h., die Molekülachsen sind einander und der Glasoberfläche parallel. 1) $E \parallel H$ ($H \perp$ zu den Glasoberflächen) Z_H wird grösser: E vermindert die Wirkung des H. 2) $E \perp H$ ($H \perp$ zu den Glasoberflächen und $E \parallel$ den optischen Achsen der Moleküle in ihrer „spontanen Orientation"). Z_H wird kleiner, d. h. E verstärkt die Wirkung des H. 3) $E \perp H$ ($H \perp$ zu den Glasoberflächen und $E \perp$ zu den Molekülachsen) Z_H bleibt unverändert.

II. *p*-Acetoxybenzalazin. Die längeren Molekülachsen sind senkrecht zur Glasoberfläche orientiert.

1) $E \parallel H$ ($H \parallel$ den Glasoberflächen). Z_H wird grösser: E vermindert die Wirkung des H.

2) $E \perp H$ ($H \parallel$ und $E \perp$ zu den Glasoberflächen). Z_H wird kleiner, d. h. E verstärkt die Wirkung des H.

III. Dibenzalbenzidin. Orientation wie II.

1) $E \parallel H$ ($H \parallel$ zu den Glasoberflächen). Z_H wird kleiner. E verstärkt die Wirkung des H.

2) $E \perp (H\ H \parallel$ und $E \perp$ zu den Glasoberflächen). Z_H wird grösser. E vermindert die Wirkung des H.

Da das Magnetfeld die optischen Achsen der Moleküle längs den Kraftlinien orientiert, so geht aus den beschriebenen Untersuchungen hervor, dass das elektrische Feld von 10^3 Hertz Frequenz die Moleküle des *p*-Azoxyanisols und *p*-Acetoxybenzalazins senkrecht und des Dibenzalbenzidins parallel der Feldrichtung orientiert.

Die quantitative Untersuchung der Z_H in ihrer Abhängigkeit von der Spannung des elektrischen Feldes gibt uns Bescheid darüber, ob die Orientation der Moleküle durch ihre dipole Struktur oder durch ihre dielektrische Anisotropie hervorgerufen werde.

Wenn das letztere der Fall ist, so wäre folgende Gleichung [5, 6] richtig:

$$H^2(\chi_1 - \chi_2) + E^2(k - k_2) = \pi^2 \alpha \frac{1}{Z^2} \qquad (2)$$

Hier bedeuten χ_1, χ_2 und K_1, K_2 entsprechend die magnetischen und die dielektrischen Suszeptibilitäten in der Richtung parallel der optischen Achse des Moleküls und senkrecht zu derselben; α ist ein Proportionalitätsfaktor und Z die kritische Dicke.

Die Gleichung zeigt uns, dass bei konstantem Magnetfelde wir eine lineare Beziehung zwischen E^2 und $\frac{1}{Z^2}$ erhalten.

Durch die Messungen der kritischen Dicke bei $H = \text{const}$ wird diese Beziehung, wie es Tabelle 1 (S. 531) zeigt, bestätigt.

Wenn wir $\frac{1}{Z} = 0$ setzen, folgt aus der Gleichung (2):

$$E^2(k_1 - k_2) = -H^2(\chi_1 - \chi_2).$$

Dies bedeutet, dass bei konstanter Temperatur jedem Werte des H ein äquivalenter Wert des E entspricht. Das Auffinden dieser äquivalenten Werte E_e und H_e gibt uns die Möglichkeit bei Benutzung der in Jezewski's [7] Arbeit angegebenen Werte für $k_1 - k_2$, $\chi_1 - \chi_2$ aus der Gleichung

$$\chi_1 - \chi_2 = -\frac{E_e^2}{H_e^2} \cdot (k_1 - k_2) \qquad (3)$$

zu berechnen. So erhalten wir für 115° $\chi_1 - \chi_2 = 1.0 \cdot 10^{-7}$.

Wir benutzten auch die andere Methode zur Vermeidung der Bewegung der Flüssigkeit, nämlich die Felder hoher Frequenzen ($3 \cdot 10^5$ bis $6 \cdot 10^5$ Hertz). Das völlige Ausbleiben der Bewegung (sogar in dicken Schichten) bei diesen Frequenzen erhöht die Genauigkeit der Messungen und erlaubt bei den Flüssigkeiten, deren spontane Orientation der Glasoberfläche parallel ist (Dibenzalbenzidin und *p*-Acetoxybenzalazin) das elektrische Feld ohne das Magnetfeld einwirken zu lassen.

Die Abhängigkeit der kritischen Dicke von dem Felde ergibt eine Proportionalität zwischen E und $\frac{1}{Z}$, wie es übrigens auch aus der Formel (2) bei $H=0$ folgt. Die Tabelle 2 (S. 531) illustriert diese Tatsache für *p*-Acetoxybenzalazin. Für *p*-Azoxyanisol haben wir den Wert $\Theta=\frac{H_e}{E_e}$ bei verschiedenen Temperaturen gefunden. Tabelle 3 (S. 531) zeigt, dass Θ sich mit wachsender Temperatur vermindert, d. h. die dielektrische Anisotropie sinkt mit wachsender Temperatur schneller, als die diamagnetische.

Diese Tabelle, mit Jezewski's (7) Zahlen für $k_1 - k_2$ verbunden, gewährt uns die Möglichkeit $\chi_1 - \chi_2$ als Funktion der Temperatur gemäss (4) zu ermitteln. Das Resultat ist auf Tabelle 4 (S. 531) dargestellt. Die Zahlen

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 4\pi (k_1 - k_2)$$

sind Jezewski's Arbeit (7) entnommen.

Unsere Werte für $\chi_1 - \chi_2$ stehen in gutem Einklang mit dem Werte χ_1 von Foex et Royer (8) (χ_1 ändert sich im anisotropen Gebiet von $-5.52 \cdot 10^{-7}$ bis $-4.57 \cdot 10^{-7}$).

Es ergibt sich also, dass bei den Frequenzen von 10^8 und

$$3 \cdot 10^5 \leqslant \nu \leqslant 6 \cdot 10^5$$

die Wirkung des elektrischen Feldes proportional dem Quadrate der Feldspannung ist und somit die Orientation der Flüssigkeit als ein Resultat ihrer dielektrischen Anisotropie betrachtet werden muss.

Es ist dabei zu bemerken, dass Dibenzalbenzidin, dessen Moleküle symmetrisch sind, sich in elektrischem Felde demselben parallel orientiert, d. h. nicht der Zocherschen (9) Regel folgt (Flüssigkeiten mit symmetrischen Molekülen orientieren sich senkrecht zum elektrischen Felde). Die grösste Polarisierbarkeit liegt danach in der Richtung der optischen Achsen der Moleküle, was dem positiven Charakter der Doppelbrechung nicht widerspricht, da eine analoge Erscheinung für Athoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylester von Kast (10) und Dorn (11) festgestellt ist.

Physikalisches Institut
der Universität Leningrad.

Eingegangen
d. 30. IV. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

1 V. Fréedericksz und V. Zwetkoff (im Druck). 2 Kast, ZS. f. Phys., **71**, 39, 1931. 3 V. Fréedericksz u. A. Repiewa, ZS. f. Phys., **42**, 532, 1927. 4 V. Fréedericksz and V. Zolina, Trans. Amer. Electrochem. Soc., **85**. 1929. 5 V. Fréedericksz and Zolina, Trans. Farad. Soc., **29**, 924, 1933. 6 V. Fréedericksz u. V. Zwetkoff, Phys. ZS. d. Sowjetunion, **6**, 490, 1934 7 Jezewski. ZS. f. Phys., **40**, 153, 1927. 8 Foex et Royer, C. R., **180**, 1912, 1925. 9 Zocher, Phys. ZS., **12**, 790, 1927. 10 W. Kast, An. d. Phys., **73**, 147, 1924. 11 E. Dorn u. W. Lohmann, Ann. d. Phys., **29**, 561, 1909.

М. П. ВОЛАРОВИЧ и А. А. ЛЕОНТЬЕВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ОБЪЕМА РАСПЛАВЛЕННОГО ДИАБАЗА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

(Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 11 IV 1935)

До настоящего времени известна только одна работа, посвященная исследованию плотности расплавленных горных порода, а именно: Дей, Сосмен и Гештетер (1) измерили плотность диабаза и гранита при температурах до 1350°. Они пользовались методом гидростатического взвешивания. Следует отметить также попытку Баруса (2) определить уменьшение объема диабаза при затвердевании из расплава, помещенного в платиновую трубку.

В настоящее время, кроме значительного интереса для петрологии и минералогии, исследования такого рода имеют большое значение в петургии при изучении усадки изделий из каменного литья. Ввиду этого мы предприняли работу по изучению удельного объема расплавленного диабаза, применив метод, разработанный М. П. Воларовичем (3) для исследования коэфициентов расширения расплавленных стекол.

Расплав помещается в платиновую пробирку в вертикальной трубчатой печи, и уровень его при различных температурах измеряется с помощью электрического контакта. В первоначальную конструкцию прибора были внесены некоторые изменения.

Было увеличено поперечное сечение пробирки до 1.14 см^2, уменьшена высота (15 см) ввиду того, что извлекать расплавленную породу после окончания опыта из узкой длинной пробирки (в первоначальной модели прибора сечение пробирки равнялось 0.28 см^2 и высота 20 см) не представлялось возможным. Обмотка печи была переделана и разделена на две секции, верхнюю и нижнюю, регулируя ток в каждой из них в отдельности можно было на протяжении 12 см поддерживать вполне равномерную температуру, что контролировалось двумя термопарами (Pt — PtRh). Далее, в первой модели прибора опускание платинового контакта производилось посредством микрометрического винта. Поднимать этот контакт несколько раз для повторных отсчетов несколько затруднительно. В последнее время микрометрический винт был заменен штанген-циркулем с нониусом, отсчеты по которому можно было делать до 0.02 мм, что дает вполне достаточную точность. Расчет удельного объема производился также, как и в цитированной работе М. Воларовича. Для проверки работы прибора были произведены измерения объема расплавленной буры. Результаты приведены в табл. 1, где в первой

Таблица 1

T°	1220°	1120	1020	970	
v	0.555	0.543	0.523	0.504	
v_B	0.549	0.536	0.523	0.516	
$\frac{\Delta v}{v}$% . . .	1.1	—1.3	0.00	+2.3	±1.4%

строке стоит температура, во второй удельный объем, т. е. объем, занимаемый 1 г вещества, в третьей строке приведены удельные объемы — v_B, измеренные М. Воларовичем (3), а в четвертой строке относительная ошибка в процентах.

Сопоставление двух последних строк табл. 1 показывает, что наибольшее расхождение между ними всего лишь 2 %, тогда как средняя ошибка оказывается ± 1.4 %.

В тех же целях контроля установки были промерены объемы KNO_3, данные для плотности которого до температуры 540° известны из работы Егера (4).

В табл. 2 приведены объемы, полученные нами для азотнокислого калия. Для сравнения приведены в третьей строке табл. 2 цифры удельного объема v_j, полученные Егером.

Таблица 2

KNO_3

T°	550°	540	510	465	400
v	0.582	0.580	0.575	0.560	0.547
v_j		0.582	0.576	0.564	0.549
$\frac{\Delta v}{v}$ % . . .	—	+0.34	0.17	0.71	0.34

Как видно из сравнения чисел этой таблицы, совпадение наших результатов с данными Егера вполне удовлетворительно, поскольку средняя ошибка составляет всего ± 0.4 %.

После проверки точности работы прибора нами были выполнены измерения удельного объема диабаза № 101, полученного с Московского диабазового завода (олонецкий габбро-диабаз из Шелики).

Микроскопические исследования* шлифов дали следующие результаты:

Полнокристаллическая порода офитовой структуры в шлифе состоит из плагиоклаза, пироксена, амфибола, кварца, магнетита, биотита и апатита. Плагиоклаз имеется в виде микролитов и в виде более крупных, довольно идиоморфных призматических слегка каолинизированных зерен с полисинтетическим двойниковым строением; показатель преломления крупных зерен плагиоклаза близок к показателю преломления кварца, угол угасания в разрезе $\perp PM \sim 23°$, на основания чего состав его должен быть близким к андезину. Плагиоклаз микролитов является лабрадором с углом угасания в разрезе $\perp PM \sim 32°$.

Пироксен — моноклинический, является авгитом и в виде аллотриоморфных зерен присутствует в небольшом количестве; в поперечных разрезах его видны две системы трещин спайности под углом $\sim 87°$; во многих местах, в зернах пироксена можно наблюдать переход в зеленую роговую обманку, имеющую иногда волокнистое строение.

Магнетит присутствует в значительном количестве, образуя бесформенные черные зерна и скелетные аггрегаты.

* Микроскопические исследования диабаза произведены в петрографической лаборатории Геоморфологического института Академии Наук СССР.

В небольшом количестве в шлифе породы можно видеть довольно мелкие бесформенные зернышки кварца.

Биотит присутствует в значительном количестве в виде мелких листочков. Местами видны чрезвычайно мелкие столбчатые кристаллики фосфата, образующие включения в зернах плагиоклаза.

Таблица 3

Диабаз № 101

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	TiO_2	Na_2O	K_2O	H_2O	SO_3	BaO
51.63	12.96	4.01	11.97	8.54	4.56	0.22	1.98	2.75	1.34	0.20	0.19	0.00

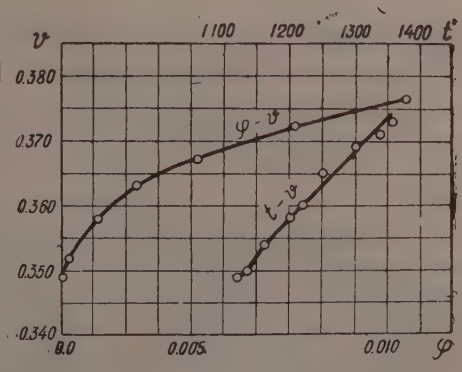
Результаты измерений удельного объема в интервале температур от 1360° до 1120° приведены в табл. 4 и изображены на фигуре, причем по оси ординат отложен удельный объем, а масштаб по оси абсцисс для температуры отложен сверху графика.

Таблица 4

Диабаз № 101

T°	1360	1340	1300	1250	1220	1200	1100	1140	1120
v	0.373	0.371	0.369	0.365	0.360	0.357	0.354	0.350	0.349

Как видно из фигуры, коэффициент объемного расширения диабаза при охлаждении от 1360° до 1170° остается постоянным и равен $3.15 \cdot 10^{-4}$. При дальнейшем понижении температуры заметен перегиб кривой между 1160—1140°, который соответствует значительно большему коэффициенту расширения, а именно $7.08 \cdot 10^{-4}$.



Удельный объем диабаза при 20° равен 0.322 см³/г.

Отсюда средний коэффициент расширения в интервале температур от 20 до 1120° равен $7.5 \cdot 10^{-5}$.

Повышенное значение коэффициента расширения, по нашему мнению, обусловливается сжатием, которое происходит вследствие начала кристаллизации диабаза. Дей, Сосман и Гоштетер наблюдали более резкий скачек удельного объема при 1050°. Это различие местоположения температурного скачка можно объяснить отличием химического состава образцов и, возможно, разными условиями охлаждения.

В подтверждение правильности наших соображений следует указать, что на кривой температурной зависимости вязкости диабаза, полученной М. Воларовичем и Д. Толстым, резкое повышение вязкости расплава начинается именно при 1150°.

Значительный интерес представляет в данном случае применение формулы А. Бачинского, согласно которой зависимость текучести $\left(\varphi = \frac{1}{\eta}, \text{ где } \eta \text{ вязкость}\right)$ от удельного объема должна быть прямолинейной для неассоциированной жидкости. На фигуре изображена такая зависимость для изученного нами диабаза, причем на оси ординат сохранен тот же масштаб для удельного объема, что и для кривой $v - t$, а масштаб для текучести на оси абсцисс отложен на нижней части графика.

Как видно, при высоких температурах до 1250° ($v = 0.365$) зависимость $\varphi - v$ мало отличается от прямолинейной, что указывает на отсутствие значительной ассоциации ([5]). При более низких температурах кривая обнаруживает значительный загиб, связанный с ассоциацией молекул расплава. Однако, у расплавленных стекловидных систем (которые следует считать сильно ассоциированными) загиб кривой бывает значительно более резкий, а потому можно думать, что до момента начала кристаллизации первичной фазы ассоциация молекул у расплавленного диабаза невелика. Любопытно, что скачок на графике $v - t$ не сказывается на кривой $\varphi - v$ диабаза, поскольку и вязкость также весьма резко возрастает как раз при той температуре, где получается скачок удельного объема.

Институт геологии и минералогии.
Лаборатория вязкости и пластичности.
Москва.

Поступило
11 IV 1935.

TECHNISCHE PHYSIK

BESTIMMUNG DES SPEZIFISCHEN VOLUMS VON GESCHMOLZENEM DIABAS BEI HOHEN TEMPERATUREN

Von M. P. VOLAROVIČ (WOLAROWITSCH) und A. A. LEONTJEVA

(*Vorgelegt von I. V. Grebenščikov, Mitglied der Akademie, d. 11. IV. 1935*)

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde das spezifische Volum des geschmolzenen Diabases im Temperaturintervall von 1360° bis 1120° nach der Methode von M. Volarovič gemessen. Der Diabas wurde in einer Platinaprobierröhre in einem elektrischen Ofen geschmolzen und das Niveau der Schmelze mittels elektrischen Kontaktes bestimmt. Die Prüfung des Apparates auf dem Wege eines Vergleiches mit den Angaben von M. Volarovič für $Na_2B_4O_7$ und den jenigen von Jaeger für KNO_3 ergab eine vollständig befriedigende Übereintimmung. An der Grenze der Abhängigkeit des spezifischen Volums von der Temperatur wurde eine scharfe Veränderung des Koeffizienten der Volumerweiterung β bei 1150° gefunden. Im Temperaturintervall

von 1160—1140° hat β einen Wert von $7.08 \cdot 10^{-4}$, während dieser Koeffizient bei Temperaturen von 1160—1360° gleich $3.15 \cdot 10^{-4}$ ist. Die jähe Veränderung von β ist offenbar durch den Beginn der Kristallisation der Schmelze hervorgerufen.

Die Abhängigkeit der Fluidität der Schmelze vom spezifischen Volum (die Fluiditätszahlen sind der Arbeit von M. Volarovič und D. Tolstoj entnommen) zeigte bei hohen Temperaturen (1360—1250°) in Übereinstimmung mit der Formel von A. Bačinskij für nichtassoziierte Flüssigkeiten einen geradlinigen Verlauf. Die Krümmung der Linie bei niedrigeren Temperaturen weist auf eine Assoziation der Moleküle der Schmelze hin, die jedoch nicht allzu gross ist.

Forschungsinstitut
für Geologie und Mineralogie.
Moskau.

Eingegangen
d. 11. IV. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] Day, Sosman and Hostetter, Am. Journ. Sci., **37** (1914), p. 1. [2] Barus, U. S. Geol. Survey Bull., CIII (1893), p. 25. [3] М. Воларович, ИМЕН, **5**, 663 (1933). [4] Jaeger, ZS f. anorg. Chemie, **101** (1917). [5] М. Воларович, ИМЕН, стр. 1961 (1933).

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

М. П. ВОЛАРОВИЧ и А. А. ЛЕОНТЬЕВА

ИЗМЕРЕНИЯ УДЕЛЬНОГО ОБЪЕМА РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

(*Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 11 IV 1935*)

Измерения плотности расплавленных солей при высоких температурах немногочисленны. Ряд расплавленных солей в различных пределах температуры, главным образом, до 50—100° и реже до 1000° и более измерили Бакстер и Валлас, Спринг, Дюар и др. Их данные приведены в таблицах Ландольта (в I основном томе на стр. 1223 и в I дополнительном на стр. 685).

Нам представлялось интересным произвести измерения удельных объемов соединений NaH_2PO_4, $NaPO_3$ и K_2SiO_3, которые, на основании измерений вязкости, можно было считать неассоциированными. Действительно, температурный коэффициент вязкости этих солей невелик, и они в то же время легко кристаллизуются и плохо переохлаждаются в стекловидное состояние ([1]). Следует отметить, что $Na_2B_4O_7$ и смеси ее с B_2O_3, наоборот, имеют большой температурный коэффициент вязкости и образуют при застывании стекла ([2]). Зависимость текучести буры и борного ангидрида и их смесей от удельного объема в согласии с формулой А. А. Бачинского дала прямые линии только до определенной температуры, а затем при понижении температуры график обнаружил резкий перегиб, несомненно связанный с ассоциацией ([3]).

Далее расплавленные соли NaCl и KNO_3, вязкость которых измерил Р. Дантума, согласно расчетов М. Воларовича ([4]), обнаружили вполне точно прямолинейную зависимость текучести от удельного объема, согласно формуле А. И. Бачинского. На основании других данных эти соли в расплавленном состоянии можно считать неассоциированными.

Изложенные выше соображения находятся в согласии с общей теорией стекловидного состояния, развиваемой Тамманом ([5]), а также Бергером ([6]).

Определение плотности вышеуказанных солей выполнено по методу М. П. Воларовича с видоизменениями, описанными нами в предыдущей статье ([7]). Мы пользовались для опытов реактивами, полученными от фирмы Кальбаум. Результаты измерений представлены в табл. 1.

Таблица 1

NaH_2PO_4		$NaPO_3$		K_2SiO_3	
t°	$v\ \frac{см^3}{г}$	t°	$v\ \frac{см^3}{г}$	t°	$v\ \frac{см^3}{г}$
Измерение 1-е		Измерение 1-е		Измерение 1-е	
935	0.472	735	0.469	1200	0.458
860	0.463	720	0.467	1150	0.454
840	0.460	690	0.462	1100	0.448
780	0.455	660	0.457	1050	0.445
730	0.446	630	0.451	1000	0.444
680	0.438	600	0.446		
660	0.435				
620	0.432				
Измерение 2-е		Измерение 2-е		Измерение 2-е	
840	0.492	720	0.467	1050	0.444
660	0.437	600	0.447	1200	0.458

Зависимость удельного объема этих солей от температуры с достаточной степенью точности можно считать прямолинейной. Соответственно ходу удельных объемов в зависимости от температуры, коэффициент объемного расширения $\beta = \frac{1}{v_0}\frac{\Delta v}{\Delta t}$ (v_0 — удельный объем при комнатной температуре) для NaH_2PO_4, K_2SiO_3 и $NaPO_3$ в данном интервале температур можно считать постоянным.

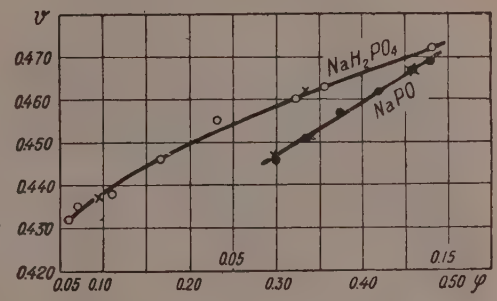
Числовое значение β для NaH_2PO_4 равно $5.8 \cdot 10^{-5}$, для K_2SiO_3 — $4.6 \cdot 10^{-5}$; для $NaPO_3$ — $4.3 \cdot 10^{-4}$.

На фигуре изображена графически зависимость текучести NaH_2PO_4 и $NaPO_3$ от удельного объема (верхние цифры масштаба по оси текучести на фигуре соответствуют $NaPO_3$, а нижние NaH_2PO_4). Значения текучести $\varphi = \frac{1}{\eta}$ взяты из работ М. Воларовича и М. Воларовича и Д. Толстого, в которых измерена вязкость для этих же солей.

Оказалось, что зависимость удельного объема от текучести изображается прямой линией для $NaPO_3$ и несколько искривленной для NaH_2PO_4. Правда, кривая для NaH_2PO_4 не имеет резкого перегиба, свойственного сильно ассоциированным жидкостям, и на ней можно выделить прямолинейный участок, приблизительно от температуры 780° и выше. К прямой для $NaPO_3$ и к этому прямолинейному участку на кривой для NaH_2PO_4

можно применить формулу А. Бачинского: $v = c\varphi + \omega$, где c и ω постоянные, и вычислить графически числовые значения этих постоянных. Для NaH_2PO_4 на прямолинейном участке $c = 0.0786$ и $\omega = 0.435$, для $NaPO_3$ — $c = 0.327$ и $\omega = 0.424$.

С помощью этих констант можно вычислить удельные объемы и сравнить их с объемами, измеренными непосредственно. Для $NaPO_3$ получается полное совпадение этих величин, для NaH_2PO_4, как видно из табл. 2, получается также хорошее совпадение опыта с расчетом.



Изложенные выше данные показывают, что NaH_2PO_4 и $NaPO_3$ в расплавленном состоянии не ассоциированы и что NaH_2PO_4 при более низких температурах обнаруживает некоторую тенденцию к образованию молекулярных комплексов. Однако, поскольку кривая (φ—v) для NaH_2PO_4 на фигуре обнаруживает незначительный загиб и имеет совершенно другой характер, чем у $Na_2B_4O_7$ и B_2O_3 и их смесей, склонность к ассоциации у NaH_2PO_4 можно считать незначительной.

Таблица 2

NaH_2PO_4

t°	v эксп.	v вычисл.	Δv	$\frac{\Delta v}{v}$ %
935	0.472	0.473	+0.001	+0.2
860	0.463	0.463	0.00	0.0
840	0.460	0.460	0.00	0.0
780	0.455	0.452	—0.003	—0.6

Для K_2SiO_3 удельный объем удалось измерить в другом интервале температур, чем измерена была вязкость, и применение формулы Бачинского для K_2SiO_3 оказалось вследствие этого невозможным.

Институт геологии и минералогии.
Лаборатория вязкости и пластичности.
Москва.

Поступило
11 IV 1935.

TECHNISCHE PHYSIK

MESSUNG DES SPEZIFISCHEN VOLUMS GESCHMOLZENER SALZE BEI HOHEN TEMPERATUREN

Von M. P. VOLAROVIČ (WOLAROWITSCH) und A. A. LEONTJEVA

(*Vorgelegt von I. V. Grebenščikov, Mitglied der Akademie, d. 11. IV. 1935*)

ZUSAMMENFASSUNG

Das spezifische Volum geschmolzener Salze wurde bei Temperaturen bis zu 1200° nach der Methode von M. Volarovič bestimmt. Die Salze wurden in Platina-Probierröhrchen in einem elektrischen Röhrenofen mit Platinaumwickelung geschmolzen und das Niveau der Schmelze mittels elektrischen Kontaktes bestimmt.

Es wurde das spezifische Volum von NaH_2PO_4 im Temperaturintervall von 935 bis 620° gemessen, ferner das von $NaPO_3$ im Temperaturintervall von 770 bis 600° und von K_2SiO_3 im Intervall von 1200 bis 1000°. Die Koeffizienten der Volumerweiterung erweisen sich in den erwähnten Temperaturgrenzen als konstant und haben folgende Werte: für NaH_2PO_4 ist $\beta = 5.3 \cdot 10^{-5}$, für $NaPO_3$ ist $\beta = 4.3 \cdot 10^{-4}$ und für K_2SiO_3 ist $\beta = 4.6 \cdot 10^{-5}$.

Die graphischen Darstellungen der Abhängigkeit der Fluidität von NaH_2PO_4 und $NaPO_3$ (die Fluiditätszahlen sind den früheren Arbeiten von M. Volarovič und M. Volarovič und D. Tolstoj entnommen) von dem spezifischen Volum zeigten einen geradlinigen Verlauf bei hohen Temperaturen und eine Krümmung der Linie, bei niedrigeren Temperaturen.

Da die Krümmung nicht scharf ausgesprochen ist, kann manannehmen, dass die Assoziation dieser Salze nur gering ist; $NaPO_3$ ist in dem gemessenen Temperaturintervalle nicht assoziiert.

Forschungsinstitut
für Geologie und Mineralogie.
Moskau.

Eingegangen
d. 11. IV. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] М. Воларович, Журн. прикл. физики, **6**, 131 (1929); Journ. Soc. Glass Techn., **18**, 201 (1934). — М. Воларович и Д. Толстой, ДАН (1932), 269. [2] М. Воларович и Д. Толстой, ИМЕН, **9**, 897 (1930); Journ. Soc. Glass Techn., **18**, 209, (1934). [3] М. П. Воларович, ИМЕН, **5**, 663 (1933). [4] М. Воларович, ИМЕН, **10**, 1931 (1930). [5] G. Tammann. Der Glaszustand, 1933 (Göttingen) [6] E. Berger, ZS. f. techn. Phys., **12**, 344 (1931); Kolloid Beihefte, **36**, 1 (1932). [7] См. стр. 535 этого номера.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. П. ПОРФИРОВ

ИЗМЕРЕНИЕ ЕМКОСТИ ПОЛЯРИЗОВАННОГО РТУТНОГО ЭЛЕКТРОДА

(*Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 27 III 1935*)

Емкость поляризованного ртутного электрода неоднократно служила темой для исследования.

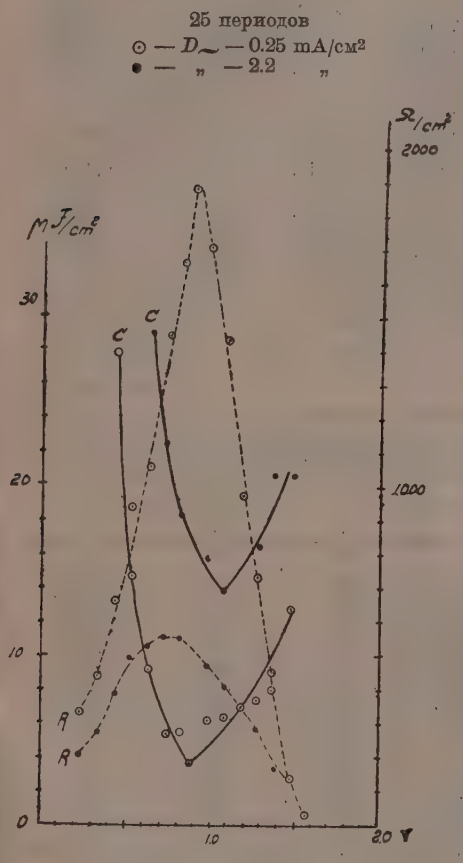
Поляризационная емкость определялась различными методами: расчетом по электрокапиллярной кривой [Фрумкин (1), Гюи (2)], измерением

с помощью переменного [Скотт (3), Крюгер (5), Порфиров (5)] или коммутированного постоянного тока [Эрдей-Грюц и Кромрей (6)].

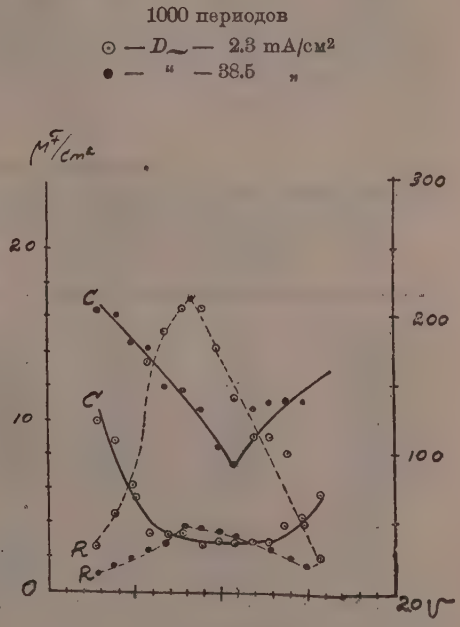
При измерении емкости с помощью переменного тока большое значение имеет плотность тока (переменного) — величина, которой обычно не уделяется достаточно внимания.

Настоящая работа посвящена вопросу влияния плотности переменного тока на величину поляризационной емкости. Для измерения емкости использован общеизвестный метод емкостного моста. Плотность переменного тока на ртутном катоде регулировалась путем изменения силы тока в цепи моста. Применялся переменный ток частотой 25, 500 и 1000 периодов.

Ртутный катод поляризовался дополнительно с помощью постоянного тока.



Фиг. 1.



Фиг. 2.

Метод работы и измерительная установка в основном не отличались от применявшихся ранее.

Полученные результаты частично приводятся в табл. 1 и 2 и на фиг. 1 и 2, на которых даны: емкость в μ/Fcm² (C), активное сопротивление (утечка конденсатора в Ω/cm² (R), плотность поляризующего ($D_{=}$) и измерительного ($D_{\sim}$) тока в mA/cm² и потенциал катода в вольтах (V).

Результаты показывают, что зависимость между поляризационной емкостью и потенциалом катода выражается кривыми с резко выраженным минимумом.

Таблица 1

Переменный ток 25 периодов

Потенциал катода V	Плотность переменного тока ($D_{\sim}$)					
	0.25 mA/см²			2.2 mA/см²		
	C	R	$D_{=}$	C	R	$D_{=}$
0.235	> 45.0	330	—	> 45.0	204	0.0225
0.332	28.2	440	0.0018	> 45.0	275	0.0485
0.430	27.8	460	0.0055	> 45.0	385	0.0560
0.528	14.6	935	0.0082	> 45.0	495	0.0630
0.625	9.1	1050	0.0145	29.2	525	0.0810
0.748	5.15	1430	0.0173	22.4	550	0.126
0.820	5.45	1650	0.0218	18.2	550	0.360
0.880	3.65	1870	0.0218	—	—	—
0.980	6.1	1700	0.0235	15.8	468	0.730
1.078	6.3	1430	0.0445	13.8	406	0.975
1.178	7.0	970	0.103	15.5	345	1.180
1.270	7.3	730	0.118	16.4	290	1.360
1.370	8.8	400	0.345	20.6	165	1.80
1.470	12.7	140	1.02	20.6	137	2.25
1.565	> 45.0	27.5	7.45	—	—	—

Таблица 2

Переменный ток 1000 периодов

Потенциал катода V	Плотность переменного тока ($D_{\sim}$)					
	2.3 mA/см²			38.5 mA/см²		
	C	R	$D_{=}$	C	R	$D_{=}$
0.294	10.9	33	0.0018	16.4	12.0	0.0090
0.392	8.75	55	0.0045	16.1	17.7	0.0109
0.490	5.45	77	0.0054	14.6	21.5	0.0110
0.588	3.55	165	0.0054	14.1	28.0	0.0110
0.686	3.35	188	0.0078	11.8	33.0	0.0200
0.784	3.20	204	0.0100	11.5	44.0	0.136
0.882	2.75	204	0.0210	10.4	44.0	0.582
0.980	2.80	176	0.0730	8.2	41.5	1.48
1.078	2.75	138	0.146	7.3	36.5	3.10
1.176	2.75	110	—	10.5	33.0	3.18
1.274	2.75	110	0.218	10.9	32.5	4.18
1.372	3.72	99	0.365	10.9	23.0	7.45
1.470	3.80	50	0.720	11.0	18.0	9.85
1.568	5.45	22	1.290	—	—	—

Сравнивая отдельные кривые емкость — потенциал между собою, мы видим значительное влияние переменного тока на величину измеренной емкости. Увеличение силы (плотности — $D_{\sim}$) переменного тока, как правило, вызывает возрастание емкости, одновременно минимум на кривой емкость — потенциал становится все более и более резким.

Величину емкости, отвечающую минимуму на кривых, мы будем называть в дальнейшем изложении минимальной поляризационной емкостью.

При уменьшении силы переменного тока величина емкости уменьшается и стремится к своему предельному значению, не зависящему от

частоты измерительного тока, повидимому, отвечающему поляризационной емкости в отсутствии переменного тока.

Сравнивая результаты, полученные при измерениях с помощью переменного тока одинаковой силы (плотности), но разной частоты, мы видим, что действие переменного тока на поляризацию, совершенно закономерно уменьшается с увеличением частоты.

Это обстоятельство может быть весьма просто объяснено высказанной уже ранее гипотезой, что наблюдавшееся при отрицательных потенциалах катода увеличение емкости происходит благодаря значительному увеличению градиента потенциала постоянного тока в поляризационном конденсаторе. Как показывают подсчеты, градиент потенциала может достигать при этом нескольких миллионов вольт на сантиметр.

Очевидно, переменный ток должен оказывать такое же влияние на величину поляризационной емкости, если градиент потенциала достигнет столь же высоких значений.

Падение напряжения переменного тока в поляризационном конденсаторе может быть вычислено совершенно так же, как и в случае постоянного по величине произведения силы тока на сопротивление.

В то время как для постоянного тока при расчете имело значение только активное сопротивление (утечка конденсатора), для переменного тока основную роль играет емкостное сопротивление, равное, как известно, $\frac{1}{2\pi f C}$ где f — число периодов, а C — емкость поляризационного конденсатора.

Таблица 3

f периодов	$D_{\sim}$ (mA/см²)	C (mF/см²)	$E_{\sim} = \frac{D_{\sim}}{2\pi f C}$ (V)
25	0.25	3.65	0.44
„	1.18	9.2	0.82
„	2.20	13.8	1.02
500	2.30	2.7	0.27
„	20.5	7.5	0.87
1000	2.30	2.7	0.14
„	7.65	3.65	0.33
„	20.5	5.45	0.60
„	38.5	7.3	0.84

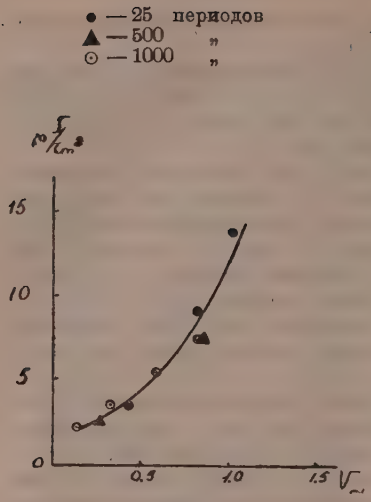
Очевидно, что емкостное сопротивление будет увеличиваться с уменьшением частоты переменного тока.

Если построить кривую, выражающую зависимость между падением напряжения переменного тока в поляризационном конденсаторе и минимальной емкостью последнего, то, в случае если наши заключения верны, мы должны получить для переменного тока различного числа периодов точки, укладывающиеся на одну кривую.

На табл. 3 и фиг. 3 приведены результаты таких подсчетов, вполне подтверждающих высказанное предположение.

При одинаковом падении напряжения эффективность действия переменного тока почти не зависит от частоты.

Результаты измерения сопротивления утечки (активного сопротивления) поляризационного конденсатора приведены на кривых фиг. 1 и 2,



Фиг. 3.

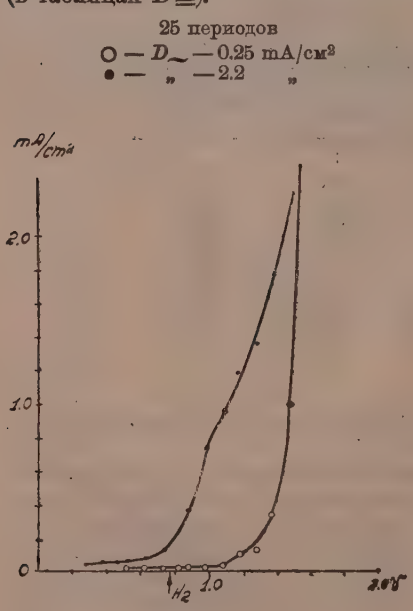
дающих зависимость между активным сопротивлением и потенциалом электрода для ряда измерений переменным током различной частоты и плотности.

На причины изменений этого сопротивления с изменением потенциала электрода уже указывалось ранее.

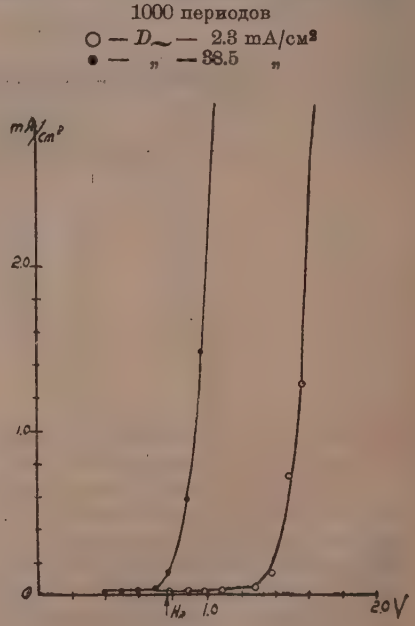
Увеличение плотности переменного тока сопровождается совершенно закономерным уменьшением активного сопротивления, что может объясняться так же, как и увеличение емкости, т. е. возрастанием градиента потенциала в поляризационном конденсаторе.

Причины уменьшения величины активного сопротивления, наблюдаемого при увеличении частоты измерительного тока, не являются вполне выясненными, и от объяснения этого явления мы в настоящей работе воздерживаемся.

При производстве опытов одновременно с измерением емкости и сопротивлением регистрировалась также сила поляризационного тока (в таблицах $D_{=}$).



Фиг. 4.



Фиг. 5.

Результаты измерений позволили построить кривые потенциал — сила тока (фиг. 4 и 5), с помощью которых не представляет никаких за-

труднений определить в каждом отдельном случае величину водородного перенапряжения.

При увеличении плотности переменного тока потенциал выделения водорода заметно понижается, т. е. при повышении плотности переменного тока наблюдается уменьшение величины водородного перенапряжения.

В то же время нами установлено, что увеличение плотности переменного тока приводит к увеличению емкости и уменьшению активного сопротивления. Отсюда очевиден вывод: что уменьшение водородного перенапряжения, при действии переменного тока, есть следствие частичного разрушения поляризационного конденсатора под действием высокого градиента потенциала.

Выводы

1. Зависимость поляризационной емкости ртутного катода от потенциала выражается кривой с резко выраженным минимумом.
2. Величина измеренной поляризационной емкости зависит от плотности измерительного переменного тока и растет с увеличением последней.
3. Эффект действия переменного тока зависит от величины падения напряжения (переменного тока) в поляризационном конденсаторе, и при равном падении напряжения не зависит от частоты.
4. Увеличение емкости и уменьшение активного сопротивления поляризационного конденсатора, под действием переменного тока, вызывает уменьшение величины водородного перенапряжения.

Лаборатория физической химии
Института механической обработки
полезных ископаемых. Ленинград.

Поступило
27 III 1935.

PHYSIKALISCHE CHEMIE

KAPAZITÄTSMESSUNG DER POLARISIERTEN QUECKSILBERELEKTRODE

Von P. P. PORFIROV

(*Vorgelegt von I. V. Grebenščikov, Mitglied der Akademie, d. 27. III. 1935*)

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Veränderung der Polarisationskapazität bei Quecksilberelektroden in Abhängigkeit von der Dichte eines den polarisierenden Gleichstrom überlagernden Wechselstromes untersucht.

Die erhaltenen Resultate wurden mit der unter dem Einfluss des Wechselstromes hervorgerufenen Grössenänderung der Wasserstoffüberspannung verglichen. Man gelangte hierbei zu folgenden Schlüssen:

1. Die Abhängigkeit der Polarisationskapazität bei Quecksilberkathoden lässt sich durch eine Kurve mit scharf ausgeprägtem Minimum darstellen.

2. Die Grösse der gemessenen Polarisationskapazität hängt von der Dichte des zum Messen benutzten Wechselstromes ab und nimmt bei Anwachsen des letzteren zu.

3. Der Nutzeffekt des Wechselstromes hängt von der Grösse des Spannungsgefälles (des Wechselstromes) im Polarisationskondensator ab und ist bei gleichem Gefälle nicht von der Frequenz abhängig.

4. Die unter dem Einfluss des Wechselstromes eintretende Kapazitätszunahme und Verminderung des aktiven Widerstandes des Polarisationskondensators bewirkt eine Abnahme der Wasserstoffüberspannung.

Es wurde die Wasserstoffüberspannung an der Quecksilberkathode in Schwefelsäurelösungen von verschiedener Konzentration untersucht.

Es wurde ferner mit Hilfe eines den polarisierenden Gleichstrom überlagernden schwachen Wechselstromes die Grösse des intermediären Widerstandes (Kathode-Lösung) gemessen.

Man gelangte hierbei zu folgenden Schlüssen:

1. Das Vorhandensein eines intermediären Widerstandes kann als festgestellt angenommen werden.

2. Der intermediäre Widerstand ist nicht der einzige Grund für die Entstehung einer Wasserstoffüberspannung.

3. Die Bildung einer Wasserstoffhülle, die den intermediären Widerstand erzeugt, beginnt bei recht geringer Kathodenpolarisation.

4. Bei Zunahme der Dichte des Gleichstromes findet eine Abnahme der Grösse des intermediären Widerstandes statt.

5. Das Maximum des Widerstandes der Hülle entspricht dem Beginn des Ansteigens der Stromstärke auf der Kurve Stromdichte — Potential.

Eingegangen
d. 27. III. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] A. N. Frumkin, Ergebn. d. exakt. Naturw., **7**, 235 (1928). [2] M. Gouy, Ann. Chim. Phys., **29**, 145 (1903). [3] A. M. Scott, Wied. Ann., **67**, 388 (1899). [4] F. Krüger, ZS. phys. Chemie, **45**, 1 (1903). [5] Зап. Горн. инст., 8, 215 (1934). [6] T. Erdey-Gruz u. G. Kromrey, ZS. phys. Chemie, **157**, 213 (1931).

ХИМИЯ

Н. П. СМИРНОВ

О СТИМУЛАХ ОСАЖДЕНИЯ

(*Представлено академиком Н. С. Курнаковым 2 VI 1935*)

1. Понятие о стимуле и его величине. При исследовании вопроса о весовом разделении двух катионов у автора возникла мысль воспользоваться вместо произведения растворимости L другой величиной, отличной от L, хотя из нее производимой.

Величина эта, названная стимулом, определяется уравнением:

$$\frac{|A|^p\,|B|^q}{L_{Ap\,Bq}} = |A|^p\,|B|^q\,V_{Ap\,Bq} = \varphi_{Ap\,Bq}, \qquad (1)$$

где $|A|$ и $|B|$ — имеющиеся в системе концентрации ионов, $V_{Ap\,Bq}$ — постоянный коэффициент $= \frac{1}{L_{Ap\,Aq}}$ и $\varphi_{Ap\,Bq}$ — стимул осадка $Ap\,Bq$.

φ — величина переменная и может быть как угодно большой и малой. Для решения некоторых вопросов полезно понятие о величине стимулов расширить на отрицательные значения.

Названа стимулом эта величина потому, что она выражает как бы напряженность реакции осаждения. Ей присущ характер динамический в отличие от статических V и L. Отсюда следует, что φ является величиной особого рода.

2. Особое значение $\varphi = 1$. Из уравнения

$$\varphi_{Ap\,Bq} = |A|^p\,|B|^q\,V_{Ap\,Bq} = \frac{|A|^p\,|B|^q}{L_{Ap\,Bq}} \qquad (2)$$

следует, что когда $\varphi = 1$ произведение $|A|^p\,|B|^q$ становится $= L_{Ap\,Bq}$, а это начало и конец выпадения (растворения) осадка. При $\varphi > 1$ осадок выпадает, при $\varphi < 1$ осадок растворяется.

3. Количество выпадающего осадка при $\varphi > 1$. На основе $\varphi = 1$ можно составить для электролита $Ap\,Bq$ уравнение, позволяющее вычислить полноту осаждения. $|A|$ и $|B|$ — имеющиеся концентрации ионов; $|\underline{B}|$ (подчеркнутая) $= |A|$, $i = \frac{|B|}{|A|} \cdot m$ — количество выпадающего и n количество остающегося в растворе A-иона в % от $|A|$;

$$|B| = |\underline{B}| + (i-1)\,|\underline{B}|.$$

Если выпадает A-иона m% от $|A|$, то выпадает $\left(\frac{mq}{p}\right)$% от $|\underline{B}|$. Остается в растворе $100 - m = n$% от A-иона и B-иона:

$$100 - \frac{mq}{p} = \left(\frac{nq + 100p - 100q}{p}\right)\%$$

от $|\underline{B}|$ и плюс $(i-1)\,|\underline{B}|$. Теперь, к моменту $\varphi = 1$ можно написать:

$$\left(\frac{n}{100}\right)^p |A|^p \left(\frac{nq + 100p - 100q}{100p} + (i-1)\right)^q |\underline{B}|^q\,V_{Ap\,Bq} = 1 \quad \text{при} \quad i \geqslant \frac{q}{p}. \qquad (3)$$

Так как $|A|^p\,|\underline{B}|^q\,V_{Ap\,\underline{Bq}} = \varphi_{Ap\,\underline{Bq}}$, где с подчеркнутым индексом означает $\varphi_{Ap\,\underline{Bq}}$ при $|\underline{B}| = |A|$, то уравнение (3) примет вид

$$\left(\frac{n}{100}\right)^p \left(\frac{nq + 100pi - 100q}{100p}\right)^q \varphi_{Ap\,\underline{Bq}} = 1 \qquad (4)$$

или, так как $\varphi_{Ap\,Bq} > \varphi_{Ap\,\underline{Bq}}$ в i^q-раз,

$$\left(\frac{n}{100}\right)^p \left(\frac{nq + 100pi - 100q}{100pi}\right)^q \varphi_{Ap\,Bq} = 1. \qquad (5)$$

Придавая p и q соответствующие значения, получим уравнения для различных электролитов.

4. Условия совместного выпадения осадков с общим ионом. Из величин $V_{Ap\,Bq}$ и $V_{Ar\,Cs}$ следует:

(6ª) $|A|^p = \frac{1}{|B|^q\, V_{Ap\,Bq}}$ и $|A|^r = \frac{1}{|C|^s\, V_{Ar\,Cs}}$ | и $|A|^{pr} = \frac{1}{|B|^{qr}\, V^r_{Ap\,Bq}}$ $|A|^{rp} = \frac{1}{|C|^{sp}\, V^p_{Ar\,Cs}}$ (6ᵇ)

и далее

$$|A| = \frac{1}{\sqrt[p]{|B|^q\, V_{Ap\,Bq}}} = \frac{1}{\sqrt[r]{|C|^s\, V_{Ar\,Cs}}} \quad | \quad |A|^{pr} = \frac{1}{|B|^{qr}\, V^r_{Ap\,Bq}} = \frac{1}{|C|^{sp}\, V^p_{Ar\,Cs}}$$

и далее

(7ª) $\sqrt[p]{|B|^q\, V_{Ap\,Bq}} = \sqrt[r]{|C|^s\, V_{Ar\,Cs}}$; | $|B|^{qr}\, V^r_{Ap\,Bq} = |C|^{sp}\, V^p_{Ar\,Cs}$; (7ᵇ)

помножив обе части уравнений

на $|A|$: $|A|\sqrt[p]{|B|^q\, V_{Ap\,Bq}} = |A|\sqrt[r]{|C|^s\, V_{Ar\,Cs}}$; | на $|A|^{pr}$: $|A|^{pr}|B|^{qr}\, V^r_{Ap\,Bq} = |A|^{rp}|C|^{sp}\, V^p_{Ar\,Cs}$.

А так как $|A|^p|B|^q\, V_{Ap\,Bq} = \varphi_{Ap\,Bq}$ и $|A|^r|C|^s\, V_{Ar\,Cs} = \varphi_{Ar\,Cs}$, то

(8ª) $\left|\sqrt[p]{\varphi_{Ap\,Bq}}\right| = \left|\sqrt[r]{\varphi_{Ar\,Cs}}\right|$; | $\left|\varphi^r_{Ap\,Bq}\right| = \left|\varphi^p_{Ar\,Cs}\right|$. (8ᵇ)

Эти условия можно формулировать следующим образом: совместное осаждение обоих осадков происходит:

Когда корень степени, равной атомному коэффициенту общего иона 1-го осадка, из стимула его сравняется по абсолютной величине с корнем степени, равной атомному коэффициенту общего иона 2-го осадка, из стимула последнего.

Когда стимул 1-го осадка в степени, равной атомному коэффициенту общего иона 2-го осадка, сравняется по абсолютной величине со стимулом 2-го осадка в степени, равной атомному коэффициенту общего иона 1-го осадка.

При $\varphi^r_{Ap\,Bq} > \varphi^p_{Ar\,Cs}$ выпадает $Ap\,Bq$, при $\varphi^r_{Ap\,Bq} < \varphi^p_{Ar\,Cs}$ осаждается $Ar\,Cs$, т. е. до совместного осаждения выпадает тот осадок, стимул которого в степени атомного коэффициента общего иона другого возможного осадка больше.

5. Первичные и вторичные осадки. Осадок, выпадающий один до совместного осаждения с другим, мы называем первично-осажденным; тот же осадок, выпадающий в смеси с другими, называем вторично-осажденным.

Можно предполагать, что первичная и вторичная форма осадков могут быть не совсем идентичны, например, по растворимости, ибо совместно выпадающий трудно растворимый в каком-нибудь растворителе

осадок может обволакивать защитной пленкой частички второго, растворимого осадка. Количество совместно выпадающих осадков не произвольно, а находится в определенном отношении, определяемом равенством стимулов, сохраняющимся все время, хотя абсолютно их величины продолжают уменьшаться. Регулирующая роль в сохранении равенства соответствующих степеней стимулов во время совместного осаждения принадлежит исключительно общему иону.

Структура совместно выпадающей смеси вторичных осадков зависит от склонностей осадков к пересыщению.

6. Формулы для вычисления количеств первичных осадков. $|A|$, $|B|$ и $|C|$ — имеющиеся в системе концентрации ионов; $|\underline{B}|$ и $|\underline{C}|=|A|$, $i=\frac{|B|}{|A|}$, $\alpha=\frac{|C|}{|B|}$, $\varphi_{Ap\,Bq}$ и $\varphi_{Ar\,Cs}$ — стимулы при имеющихся концентрациях; $\varphi_{\underline{Ap\,Bq}}$ и $\varphi_{\underline{Ar\,Cs}}$ стимулы при $|\underline{B}|=|\underline{C}|=|A|$.

При выводе уравнений следует различать два случая.

Первый случай:

$$\varphi^r_{Ap\,Bq} > \varphi^p_{Ar\,Cs}.$$

Из схем ионизации: $ApBq \gtrless pA + qB$ и $ArCs \gtrless rA + sC$ следует, что на 1 ион A приходится $\frac{q}{p}$ ионов B и $\frac{s}{r}$ ионов C.

Пусть к моменту $\varphi^r_{Ap\,Bq}=\varphi^p_{Ar\,Cs}$ осаждается $m\%$ от $|A|$, одновременно выпадает $\frac{mq}{p}\%$ от $|\underline{B}|$. Останется в растворе: $(100-m)\%$ от $|A|$ и $\left(100-\frac{mq}{p}\right)\%$ от $|\underline{B}|$ и плюс некоторый избыток $=(i-1)|\underline{B}|$.

Приняв это, для момента $\varphi^r_{Ap\,Bq}=\varphi^p_{Ar\,Cs}$ можно написать уравнение:

$$\left(\frac{100-m}{100}\right)^{pr}|A|^{pr}\left(\frac{100-\frac{mq}{p}}{100}+(i-1)\right)|\underline{B}|^{qr}V^r_{Ap\,Bq}= \\ =\left(\frac{100-m}{100}\right)^{rp}|A|^{rp}(i\alpha)^{sp}|\underline{C}|^{sp}V^p_{Ar\,C}. \tag{9}$$

Приняв $|A|^p|\underline{B}|^q V_{\underline{Ap\,Bq}}=\varphi_{\underline{Ap\,Bq}}$ и $|A|^r|\underline{C}|^s V_{\underline{Ar\,Cs}}=\varphi_{\underline{Ar\,Cs}}$ и сократив на

$$\left(\frac{100-m}{100}\right)^{pr},$$

получим основное уравнение:

$$\left(\frac{100pi-mq}{100p}\right)^{qr}\varphi^r_{\underline{Ap\,Bq}}=(i\alpha)^{sp}\varphi^p_{\underline{Ar\,Cs}}. \tag{10}$$

Так как $\varphi_{Ap\,Bq}=i^q\varphi_{\underline{Ap\,Bq}}$ и $\varphi_{Ar\,Cs}=(i\alpha)^s\varphi_{\underline{Ar\,Cs}}$, то уравнение (10) примет вид:

$$\left(\frac{100pi-mq}{100pi}\right)^{qr}\varphi^r_{Ap\,Bq}=\varphi^p_{Ar\,Cs}. \tag{11}$$

Второй случай:

$$\varphi^r_{A_p B_q} < \varphi^p_{A_r C_s}.$$

Аналогично уравнению (9) можно написать

$$\left(\frac{100-m}{100}\right)^{gr}|A|^{gr}\,i^{gr}\,|\underline{B}|^{gr}\,V^{r}_{\underline{Ap\,Bq}}= \tag{12}$$
$$=\left(\frac{100-m}{100}\right)^{rp}|A|^{rp}\left(\frac{100-\frac{ms}{r}}{100}+(i\alpha-1)\right)^{sp}|\underline{C}|^{sp}\,V^{p}_{\underline{Ar\,Cs}}.$$

Преобразуя аналогично, получим основное уравнение:

$$i^{gr}\,\varphi^{r}_{\underline{Ap\,Bq}}=\left(\frac{100ri\alpha-ms}{100r}\right)^{sp}\varphi^{p}_{\underline{Ar\,Cs}} \tag{13}$$

или аналогично уравнению (11)

$$\varphi^{r}_{Ap\,Bq}=\left(\frac{100ri\alpha-ms}{100ri\alpha}\right)^{sp}\varphi^{p}_{Ar\,Cs}. \tag{14}$$

Уравнения (10) и (11) дают возможность, зная $|A|$, $|B|$ и $|C|$, а следовательно и i и α, определить количество A-иона, выпадающего в виде первичного $Ap\,Bq$. Уравнения (13) и (14) определяют $m\%$ от $|A|$, выпадающего в виде первичного $Ar\,Cs$.

Здесь необходимо особо отметить, что при некоторых $|B|$ и $|C|$ или i и α для m могут получиться значения $=100$ или $>100\%$. Это означает, что весь A-ион исчерпывается прежде, чем $\varphi^{r}_{Ap\,Bq}$ станет $=\varphi^{p}_{Ar\,Cs}$ или, наоборот, т. е. A-ион выпадает только в виде первичного $Ap\,Bq$ или $Ar\,Cs$, т. е. чистых осадков.

В связи с этим вытекает необходимость расширения понятий о величине концентраций $|A|$, а, следовательно, и о величине стимулов на отрицательные значения. Отсюда и оговорка о равенстве абсолютных значений в наших формулировках условий совместного осаждения стимулов.

Другая возможность, которую дают уравнения (10) и (13), состоит в том, что если при какой-либо заданной концентрации общего иона вычислить α, отвечающие различным значениям i, сначала при постоянном $m=0$, а затем при постоянном $m=100\%$, отложив i по оси абсцисс, α — ординат, то для бинарных электролитов получается для $m=0$ прямая, параллельная оси i, обозначающая условие совместного осаждения смеси вторичных осадков; для $m=100\%$ получаются две кривые [уравнения (10) и (13)], расположенные по разные стороны от упомянутой прямой. Поле между одной из них и прямой представляет различные условия (i и α) осаждения некоторого количества первичного осадка, скажем AB, и $+$ смесь вторичных $AB+AC$. Выше этой кривой лежит область условий осаждения чистого первичного AB. Поле между второй кривой и прямой представляет условия осаждения первичного $AC+$ смесь $AB+AC$. Ниже этой кривой лежит область условий осаждения чистого первичного AC. Для небинарных электролитов вместо прямой для $m=0$ получается кривая, для $m=100$ кривые располагаются несколько иначе. Построение графиков значительно нагляднее поясняет дело.

Лаборатория химического анализа
Химико-технологического института
им. С. М. Кирова и Научно-исследовательский
химический институт им. А. М. Бутлерова.
Казань.

Поступило
2 VI 1935.

ÜBER DEN STIMULUS DER NIEDERSCHLAGBILDUNG

Von N. P. SMIRNOV

(*Vorgelegt von N. S. Kurnakov, Mitglied der Akademie, d. 2. VI. 1935*)

ZUSAMMENFASSUNG

1. In den Fällen, wo es sich um Bestimmungen oder Trennungen unter Anwendung von Fällungsmethoden handelt, wird der Gebrauch einer neuen Grösse — Stimulus der Niederschlagbildung genannt — empfohlen, welche vom Löslichkeitsprodukt abgeleitet und durch die Gleichung:

$$\varphi_{Ap\,Bq} = |A|^p\,|B|^q\,V_{Ap\,Bq} = \frac{|A|^p\,|B|^q}{L_{Ap\,Bq}} \qquad (1)$$

bestimmt wird, wo $|A|$ und $|B|$ — die Konzentration der Ionen ; φ, L (mit Index) — den Stimulus, das Löslichkeitsprodukt und $V = \frac{1}{L}$ darstellen.

Nach der Gleichung (1) ist φ eine veränderliche Grösse. Sie ist als Stimulus bezeichnet, da sie die Intensität oder die Grösse des Strebens zur Niederschlagbildung darstellt und besitzt eher einen dynamischen Charakter im Vergleich zu den statischen V und L. Daraus folgt, dass φ als eine Grösse sui generis zu betrachten ist.

2. Aus Gleichung (1) folgt, dass $\varphi = 1$ ist, wenn $|A|^p\,|B|^q = L_{Ap\,Bq}$, was den Anfang und das Ende der Ausscheidung des Niederschlages bedeutet. Bei $\varphi > 1$ scheidet sich der Niederschlag aus, bei $\varphi < 1$ löst sich der Niederschlag. Daraus die besondere Bedeutung von $\varphi = 1$.

3. Auf Grund von $\varphi = 1$ lässt sich die Gleichung, die die vollkommene Fällung bestimmt, ableiten:

$$\left(\frac{n}{100}\right)^p \left(\frac{nq + 100pi - 100q}{100p}\right)^q \varphi_{\underline{Ap\,Bq}} = 1 \quad \text{bei} \quad i \geqslant \frac{q}{p} \qquad (4)$$

oder auch, da $i^q\,\varphi_{\underline{Ap\,Bq}} = \varphi_{Ap\,Bq}$

$$\left(\frac{n}{100}\right)^p \left(\frac{nq + 100pi - 100q}{100pi}\right)^q \varphi_{Ap\,Bq} = 1 \qquad (5)$$

Hier bedeuten:

$|A|$ und $|B|$ die vorhandene Konzentration der Ionen, $|\underline{B}| = |A|$, $i = \frac{|B|}{|A|}$, n das in Lösung bleibende $|A|$ in % zum Moment $\varphi = 1$. $\varphi_{Ap\,Bq}$ den Stimulus bei $|B|$, $\varphi_{\underline{Ap\,Bq}}$ der Stimulus bei $|\underline{B}|$.

4. Im System von 3 Ionen, mit einem gemeinsamen, erfolgt die gleichzeitige Niederschlagbildung *Ap Bq* und *Ar Cs* wenn:

$$(8^a) \qquad \left|\sqrt[p]{\varphi_{Ap\,Bq}}\right| = \left|\sqrt[r]{\varphi_{Ar\,Cs}}\right| \quad \text{oder auch} \quad \left|\varphi^r_{Ap\,Bq}\right| = \left|\varphi^p_{Ar\,Cs}\right| \qquad (8^b)$$

Abgeleitet werden sie aus den durch V oder L ausgedrückten Bedingungen der gemeinsamen Fällung der Niederschläge. Bei $\varphi^r_{Ap\,Bq} > \varphi^p_{Ar\,Cs}$ wird *Ap Bq* gefällt und umgekehrt.

5. In demselben System können anfangs bald der eine und bald der andere Niederschlag sich ausscheiden, später von dem durch $\varphi^r_{Ap\,Bq} = \varphi^p_{Ar\,Cs}$ gekennzeichneten Zeitpunkt an auch beide zusammen in einem bestimmten Verhältnis. Den sich bis zum erwähnten Zeitpunkt allein ausscheidenden Niederschlag nennen wir primär-ausgeschieden, den aber, welcher von jenem Zeitpunkt an sich mit dem anderen zusammen bildet, bezeichnen wir als sekundär-ausgeschieden. Die regulierende Rolle in der Gleichheit der Stimuli und Beständigkeit der Proportion sekundärer Niederschläge gehört dem gemeinsamen Ion.

6. Es werden die Gleichungen abgeleitet, welche es gestatten, die Menge der primären Niederschläge nach den Stimuli zu berechnen.

Bezeichnungen, wie früher und: $|C|$ — die vorhandene Konzentration, $|\underline{C}| = |A|$, $\alpha = \frac{|C|}{|B|}$, $\varphi_{\underline{Ar\,Cs}}$ — der Stimulus bei $|\underline{C}|$, m — die Menge der primär ausgeschiedenen Niederschläge in % von $|A|$.

Für den Fall $\varphi^r_{Ap\,Bq} > \varphi^p_{Ar\,Cs}$ ist

$$\left(\frac{100pi - mq}{100p}\right)^{qr} \varphi^r_{\underline{Ap\,Bq}} = (i\alpha)^{sp} \varphi^p_{\underline{Ar\,Cs}}, \qquad (10)$$

oder auch

$$\left(\frac{100pi - mq}{100pi}\right)^{qr} \varphi^r_{Ap\,Bq} = \varphi^p_{Ar\,Cs}. \qquad (11)$$

Für den Fall $\varphi^r_{Ap\,Bq} < \varphi^p_{Ar\,Cs}$ ist

$$i^{qr} \varphi^r_{\underline{Ap\,Bq}} = \left(\frac{100ri\alpha - ms}{100r}\right)^{sp} \varphi^p_{\underline{Ar\,Cs}}, \qquad (13)$$

oder auch

$$\varphi^r_{Ap\,Bq} = \left(\frac{100ri\alpha - ms}{100ri\alpha}\right)^{sp} \varphi^p_{Ar\,Cs}. \qquad (14)$$

Hier sei bemerkt, dass $m > 100\%$ sein kann, was eine Ausscheidung reiner Niederschläge $Ap\,Bq$ oder $Ar\,Cs$ ohne Beimengung von sekundären bedeuten würde. Dieses bedingt die Notwendigkeit, den Begriff der Konzentrationsgrösse und der Stimuli auch auf negative Werte auszudehnen, was seinerseits eine Annahme absoluter Grössen für die Stimuli in den Gleichungen (8^a) und (8^b) erfordert.

Wenn man p, q, r und $s = 1$ annimmt und aus den Gleichungen (10) und (13) α bestimmt, so erhält man für das Elektrolytenpaar

$$AB - AC,$$

die Formeln aus (10)

$$\alpha = \left(1 - \frac{m}{100i}\right) \frac{\varphi_{\underline{AB}}}{\varphi_{\underline{AC}}}$$

und aus (13)

$$\alpha = \frac{m}{100i} + \frac{\varphi_{\underline{AB}}}{\varphi_{\underline{AC}}}$$

welche es gestatten bei gegebenem $|A|$ das m für verschiedene α und i zu berechnen und umgekehrt.

Für $m = 0$ ergeben beide Formeln eine Gerade die die Bedingungen der gemeinsamen Fällung sekundärer $AB + AC$ darstellt und parallel der i-(Abscissen-)Achse verläuft.

Für $m = 100$ erhält man Kurven, welche beiderseits der Geraden liegen und das Gebiet der Fällungsbegingungen primärer AB oder AC von dem benachbarten Gebiete der Ausscheidung von $m\%$ primärer AB oder AC mit Beimengung sekundärer $AB + AC$ abgrenzen.

Für die Elektrolyten $A_2B - AC$ und andere bei $m = 0$ erhält man Kurven statt der Geraden.

Laboratorium für chemische Analyse
des chemisch-technologischen Instituts
und A. M. Butlerow's chemisches
Institut. Kasan.

Eingegangen
d. 2. VI. 1935.

ХИМИЯ

Н. Н. ВОРОЖЦОВ младший и А. Т. ТРОЩЕНКО

О СОДЕРЖАНИИ МОРФИНА В МЛЕЧНОМ СОКЕ ОПИЙНОГО МАКА *PAPAVER SOMNIFERUM*

(*Представлено академиком А. Н. Бахом 30 V 1935*)

Несмотря на то, что опий, представляющий собой более или менее нацело высушенный млечный сок опийного мака, подвергался бесчисленным анализам и в настоящее время хорошо известно количество морфина, содержащееся в различных сортах опия, о содержании морфина в млечном соке, находящемся в растении или немедленно по вытекании из растения, до сего времени не имеется вполне точных данных. Так, ранее существовало мнение (1), что в головках мака морфина не содержится и что морфин образуется лишь при последующем изменении сока. Новые исследования, наоборот, указывали (2), что морфин уже содержится в свежем млечном соке и содержание его не изменяется при последующем брожении сока.

С целью проверить эти данные, а также по возможности установить, что находится в млечном соке вместо морфина в том случае, если содержание морфина в нем ниже такового же опия, нами и была проведена настоящая работа.

Исследованный нами млечный сок получался из наиболее распространенной в Киргизии и Казакстане тянь-шаньской расы, в опии которой обычно содержится 10—13 % морфина (3).

Сбор сока производился на опытном поле Каракольской зональной станции в начале августа 1933 г. в обычное для резки мака время (после 12 часов дня). Вытекающий при надрезывании технически зрелой головки мака млечный сок немедленно собирался в склянки с притертыми пробками и анализировался. Пробы на анализ брались приблизительно через два часа после начала сбора.

Вытекающий из головки мака млечный сок белого цвета и жидок. На воздухе он, однако, в течение нескольких минут свертывается и с поверхности темнеет. Поэтому обычно к моменту взятия пробы образцы

были слегка окрашенными. Средняя проба берется легко, так как заметного разделения жидкой фазы от твердой не происходит и сок представляет собой жидкую кашицу.

Всего было собрано в разное время три образца млечного сока, которые анализировались на содержание сухого остатка высушиванием до постоянного веса при 105° и на содержание морфина известковым методом (4). Содержание сухого остатка во всех трех образцах было примерно одинаковым и соответственно составило 32.5%, 35.6% и 32.9%.

Анализ на морфин дал следующие цифры для трех образцов (на сухой остаток): 20.5%, 21.8% и 18.4%.

Таким образом, вопреки всем литературным данным, содержание морфина в млечном соке оказалось не меньшим и не равным содержанию морфина в опии, но значительно бóльшим — как уже указывалось среднее содержание морфина в опии, полученном из этого мака, равно 10—13%.

Для контроля во время сбора 3-го образца сока (показавшего содержание 18.4% морфина) с части надрезанных головок сок не снимался, а оставлялся, как это обычно делается при сборе опия, до следующего дня. Собранный с этих головок опий содержал 11.59% морфина, что составляет только 61.8% от содержания морфина в свежем соке. Таким образом, с несомненностью устанавливается, что за время нахождения млечного сока на головке мака наблюдается значительное разрушение морфина.

Такое же падение содержания морфина наблюдается и при хранении свежего сока в склянках с неплотно закрытыми пробками, причем содержание морфина падает до 70—75% первоначальной величины. При этом падение содержания морфина происходит достаточно быстро. Так за два дня содержание морфина во 2-м образце млечного сока упало до 15.65% морфина (71.8% первоначального), а за последующие два месяца содержание морфина снизилось только до 15.51% (70.5% первоначального).

При усилении соприкосновения сока с воздухом падение содержания морфина происходит более интенсивно. Так, при хранении в течение пяти суток 2-го образца сока тонко размазанным на чашке Петри содержание морфина упало до 14.06% или 64.5% первоначального. Это также подтверждается следующими двумя опытами. Две навески 2-го образца свежего сока были разбавлены равным объемом холодной дистиллированной воды и через одну продувался в течение 5 часов ток воздуха, а через вторую ток CO_2. Склянки были затем плотно закупорены и через два месяца анализировались. В соке, обработанном воздухом, найдено 14.88% морфина (68.29% первоначального), а в обработанном углекислотой — 17.97% морфина (82.4% первоначального).

Эти данные, как нам кажется, позволяют сделать вывод, что понижение содержания морфина в млечном соке опийного мака по вытекании его из растения обусловливается окислением морфина кислородом воздуха. При обычно принятом способе сбора опия, когда млечный сок остается в течение суток в виде тонкой пленки на головке мака, условия весьма благоприятствуют такому окислению морфина, и поэтому содержание морфина в опии значительно ниже такового же свежего млечного сока.

В литературе указывается, что морфин легко окисляется разными окислителями (5) и кислородом воздуха в присутствии различных ферментов (6) с образованием псевдоморфина. Так как при окислении морфина теоретически должно образоваться равное по весу количество псевдоморфина, следовало ожидать наличия в опии значительных (до 10%) ко-

личеств псевдоморфина. Однако, обычно в опии указывается крайне малое содержание псевдоморфина — 0.02% [7]. Это может обусловливаться тем, что и сам псевдоморфин легко окисляется дальше [8] и поэтому в опии не может накопиться заметных количеств псевдоморфина.

По получении этих данных естественно возник вопрос о том, нельзя ли той или иной обработкой млечного сока закрепить в нем его высокое содержание морфина. С этой целью были испробованы различные способы инактивирования ферментов, некоторые из которых дали вполне успешные результаты.

Так было испробовано нагревание опия до 70° в течение 20 минут. Обработанная таким образом банка, наполненная 3-м образцом сока, показала через два месяца содержание морфина равное 16.54% или 89.9% от первоначального. При этом падение содержания морфина видимо происходит во время самого нагревания. Добавление пятой по весу сока 2% соляной кислоты к навеске 3-го образца (для изменения pH сока) совершенно не замедлило падения содержания морфина — через два месяца содержание морфина равнялось 13.90%. Добавление 5.7% $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ к навеске 3-го образца замедлило падение содержания морфина (16.08% морфина через два месяца) возможно вследствие того, что образующаяся из Na_2CO_3 углекислота затруднила доступ воздуха.

Наилучшие результаты были получены, однако, при применении в качестве инактиватора фтористого калия. С тем, чтобы устранить какое-либо изменение сока по вытекании из растения, часть сбора 2-го образца сока производилась в банку, в которую предварительно было внесено небольшое количество 4% раствора KF. Собранный таким образом сок при хранении остался почти бесцветным. При анализе в нем найдено через два месяца 22.08% морфина, т. е. даже несколько больше (на 0.28%), чем было во 2-м образце. Это видимо, объясняется некоторым падением содержания морфина в свежем соке, происшедшем за два часа, протекшие от момента начала сбора до взятия пробы.

В результате нашей работы можно, следовательно, считать установленным, что в опийном маке тянь-шаньской расы содержание морфина в млечном соке значительно превышает таковое же опия. Снижение содержания морфина при получении опия при хранении сока видимо обусловливается ферментативными процессами, так как содержание морфина может быть сохранено на высоком уровне средствами, разрушающими ферменты.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность заведующему лабораторией специфического синтеза Всесоюзного института растениеводства В. И. Нилову за ряд ценных советов и указаний и директору Каракольской зональной станции В. И. Брубахеру за содействие при проведении данной работы.

Лаборатория специфического синтеза
Всесоюзного института растениеводства.
Ленинград.
Каракольская зональная станция.
Каракол.

Поступило
30 V 1935.

DER MORPHINGEHALT IM MILCHSAFTE DES OPIUMMOHNS

Von N. N. VOROŽCOV (WOROSHTZOW) Jun. und A. T. TROŠČENKO

(*Vorgelegt von A. N. Bach, Mitglied der Akademie, d. 30. V. 1935*)

ZUSAMMENFASSUNG

Auf einem Versuchsfelde in Karakol (Mittel-Asien) wurde der Milchsaft des Opiummohns aus Kapseln der sogenannten Tianshan-Mohnrasse gesammelt und spätestens 2 Stunden nach dem Ausfliessen aus der Mohnkapsel analysiert. Das Opium genannter Mohnrasse enthält gewöhnlich bis zu 10—13% Morphin (3).

An verschiedenen Tagen wurden im ganzen drei Muster gesammelt. Diese Milchsaftmuster enthielten von 32.5% bis 33.6% eines trockenen Rückstandes. Der Morphingehalt wurde nach der Kalkmethode ermittelt (4).

Trotz den Angaben in der Fachliteratur (1, 2) wurde der Morphingehalt im Milchsaft (auf Trockenrückstand umgerechnet) in erheblich grösserer Menge als im Opium gefunden, — die drei Muster enthielten 18.4%, 20.5% und 21.8% Morphin.

Zur Kontrolle wurde von einem Teil der angeritzten Kapseln der Milchsaft nicht sofort gesammelt, sondern, wie es auch bei der Opiumgewinnung üblich ist, nur am nächsten Tage.

Das Opium enthielt 11.6% Morphin, den 18.4% des Morphingehaltes von Milchsaft gegenüber.

So wurde nachgewiesen, dass beim Verweilen des Milchsafts im Laufe eines Tages in den Mohnkapseln eine beträchtliche Zerstörung des Morphins stattfindet.

Die Zerstörung des Morphins wurde auch bei gewöhnlicher Aufbewahrung des gesammelten Milchsafts beobachtet. Diese Zerstörung ist durch die Oxydation mit Luftsauerstoff in Gegenwart von Fermenten bewirkt, denn bei stärkerem Kontakt mit Luft verläuft die Zersetzung intensiver.

Die Beteiligung der Fermente wurde damit bewiesen, dass durch Zerstörung der Fermente mittels Erwärmen des Milchsafts auf 70° oder Hinzufügung von Fermentgiften der Morphingehalt im Milchsaft stabilisiert werden konnte.

So erwies es sich, dass man beim Sammeln des Milchsaftes in ein Gefäss mit ein wenig Kaliumfluorid Milchsaft mit 22.08% Morphingehalt erhält, wobei letzterer während mehrerer Monate stabil blieb.

Eingegangen
d. 30. V. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] Winkler, Buchners Repert., I, 241; **3**, 289, 1835 (Hefter, Handbuch d. Exp. Pharmakologie, II, 2 Tl., S. 812). [2] Goris u. Vichniac, CBl., 1916, I, 892. — H. E. Annet, CBl., 1921, I, 35. [3] Н. А. Базилевская, Тр. по прикл. ботанике, генетике и селекции, 25, № 5, 190, 1931. [4] Hager, ZS. analyt. Ch., 1865, 204 — Stuber u. Kliatschkina, Arch. d. Pharm., **268**, 209, 1930. [5] Denigès, Bull. Soc. Chim., **9**, 264, 1911. [6] Gonnermann, CBl., **11**, 1485, 1910. — Bertrand u. Meyer, C. R., **148**, 1681, 1909. [7] Wolfenstein, Pflanzenalkaloide, 3. Aufl., S. 260. [8] A. K. Ballis, J. Biol. Chem., **71**, 537, 1926.

ГЕОХИМИЯ

Академик А. Е. ФЕРСМАН

СИСТЕМА ЭКОВ

1. В предыдущем докладе [1] я изложил основные идеи энергетики геохимических процессов и в краткой форме дал понятие об энергетических коэффициентах элементов, названных мною эками (*ЕК*).

Я определяю эк как тот пай энергии, который вносит каждый ион в гетерополярное соединение при его образовании из ионов, находящихся в бесконечности. Этот пай для данного элемента зависит от его энергетического состояния (валентности) и колеблется в небольших пределах в зависимости от антуража (поляризации); последняя полностью мною не учтена, и эки в моих таблицах даны как некоторое среднее. В первом приближении для решения геохимических задач эта точность приемлема, но, несомненно, что для точных выводов общехимического характера средние величины эков недостаточны, как и вообще сам принцип аддитивности эков для точного расчета равновесий не применим без ряда поправочных коэффициентов, связанных со структурой, поляризацией ионов, симметрией решеток и т. д.

В настоящей статье я даю таблицы величин эков с кратким списком примеров определения величины U, исходя из величины эков.

Основные уравнения, которыми я пользуюсь:

$$U = 256.1\ (a\,EK_{кат.} + b\,EK_{ан.}), \qquad (1)$$

$$EK = K\frac{w^2}{2R}. \qquad (2)$$

a и b — число атомов катиона и аниона по химической формуле; 256.1 коэффициент А. Ф. Капустинского; w — валентность, R — радиус иона соответственной валентности; K — коэффициент для всех анионов, равный единице, для катионов с R порядка 1.0—1.5 Å, тоже практически близкий к единице, в общем рассчитанный мною для катионов по эмпирической формуле.

Кроме таблицы эков простых ионов элементов, мною дан примерный расчет эков некоторых комплексных ионов, которые играют важную роль в геохимических процессах.

2. Сравнение приводимых в табл. 1 (стр. 560) величин приводит нас к следующим выводам.

Величины EK^1, как основанные на некотором среднем, выведенном из экспериментальных данных, заслуживают основного внимания; к ним близко, но не полностью, подходят величины EK^2, вычисленные из формул А. Ф. Капустинского.

Расхождение между экспериментальными величинами EK^1 и вычисленными по формуле (2) EK^5 в общем невелико, но более значительно для ионов промежуточного типа. Весьма вероятно, эмпирически выведенная формула (2) требует пересмотра, что сможет выравнять ряд расхождений.

Таблица 1—Table 1

Величины эков

Values of *EK*

1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8
№	Element	*w*	EK^1	EK^2	EK^5	EK^6	*VEK*	№	Element	*w*	EK^1	EK^2	EK^5	EK^6	*VEK*
1	H	—1	0.32	0.27	0.43	0.31	0.32	37	Rb	+1	0.30	0.29	0.42	0.37	0.30
2	He	0	0	0	0	0	0	38	Sr	+2	1.50	1.54	1.71	1.50	0.75
3	Li	+1	0.55	0.64	0.48	0.48	0.55	39	Y	+3	—	3.95	4.01	3.54	1.32
4	Be	+2	2.65	3.24	2.53	2.48	1.32	40	Zr	+4	—	7.85	7.36	—	1.96
5	B	+3	6.00	7.48	6.75	6.29	2.00	41	Nb	+5	—	13.60	12.04	—	2.92
6	C	+4	12.20	13.05	13.00	13.12	3.05	42	Mo	+4	8.50	8.90	7.80	—	2.12
7	N	+5	—	19.75	22.50	23.50	3.95	43	Ma	—	—	—	—	—	—
8	O	—2	1.55	—	1.52	—	0.78	44	Ru	+4	—	9.10	7.85	—	2.28
9	F	—1	0.35	0.31	0.37	—	0.35	45	Rh	+3	—	5.17(?)	4.37	—	1.72
10	Ne	0	0	0	0	0	0	46	Pd	—	—	—	—	—	—
								47	Ag	+1	0.60	0.45	0.44	0.67	0.60
								48	Cd	+2	2.00	1.95	1.80	2.52	1.00
								49	In	+3	—	4.35	4.11	4.71	1.45
								50	Sn	+4	7.90	8.50	7.63	8.33	1.98
11	Na	+1	0.45	0.53	0.45	0.46	0.45	51	Sb	+5	—	—	—	—	—
12	Mg	+2	2.20	2.26	1.91	2.03	1.10	52	Te	—2	—	—	0.95	—	—
13	Al	+3	5.25	5.55	4.53	4.76	1.75	53	J	—1	0.18	—	0.22	—	0.18
14	Si	+4	9.00	10.93	9.02	9.22	2.25	54	Xe	0	0	0	0	0	0
15	P	+5	14.0(?)	16.95	15.0	15.18	2.8(?)								
16	S	+6	21.9	—	21.40	24.27	3.6								
—	—	—2	1.10	1.08	1.15	—	0.55								
17	Cl	—1	0.25	—	0.28	—	0.25								
18	Ar	0	0	0	0	0	0								
								55	Cs	+1	0.28	0.26	0.42	0.35	0.28
								56	Ba	+2	1.35	1.35	1.70	1.36	0.67
								57—71	TR^{La}_{Cp}	+3	—	3.58—4.12	3.98—4.10		1.19—1.37
19	K	+1	0.34	0.35	0.43	0.39	0.34	72	Hf	+4	—	7.81	7.40	—	1.95
20	Ca	+2	1.75	1.81	1.79	1.79	0.87	73	Ta	+5	—	13.60	12.04	—	2.72
21	Sc	+3	—	4.65	4.19	3.95	1.55	74	W	+3	—	—	—	—	3.23
22	Ti	+3	—	5.17	4.34	4.31	1.72	—	—	+4	8.40	9.14	7.86	8.32	2.10
—	—	+4	8.40	9.14	7.86	8.32	2.10	—	—	+6	—	19.35	17.40	—	—
23	V	+3	—	5.32	4.04	4.59	1.77	75	Re	+4	—	8.90	7.88	—	2.22
—	—	+5	—	16.45	14.06	15.07	3.29	—	—	+7	—	28.10	—	—	4.01
24	Cr	+3	4.75	5.30	4.42	4.88	1.60	76	Os	+4	—	8.90	7.80	—	2.22
—	—	+6	—	—	20.60	—	—	77	Ir	+4	—	8.93	7.82	—	2.23
25	Mn	+2	1.95	2.03	1.82	2.07	0.97	78	Pt	—	—	—	—	—	—
—	—	+4	9.10	9.90	8.22	9.62	2.28	79	Au	+1	0.65	0.36	0.43	0.82	0.65
26	Fe	+2	2.12	2.15	1.86	2.18	1.07	80	Hg	+1	—	—	—	0.93	—
—	—	+3	—	5.15	4.39	—	1.71	—	—	+2	2.10	1.70	1.79	2.61	1.05
27	Co	+2	2.15	2.18	1.87	2.26	1.07	81	Tl	+1	0.40	0.30	0.42	0.50	0.40
28	Ni	+2	2.18	2.25	1.89	2.31	1.09	—	—	+3	—	3.45	4.01	5.04	1.15
29	Cu	+1	0.70	0.55	0.45	0.70	0.70	82	Pb	+2	1.75	1.47	1.75	2.01	0.87
—	—	+2	2.10	—	—	2.49	1.05	—	—	+4	7.95	8.02	7.41	8.82	1.99
30	Zn	+2	2.20	2.26	1.84	2.44	1.10								
31	Ga	+3	—	5.41	4.47	4.98	1.80								
32	Ge	+4	—	10.53	8.73	9.09	2.63								
33	As	+5	—	—	—	—	—								
34	Se	—2	—	1.05	1.05	—	—								
35	Br	—1	0.20	—	0.25	—	0.20	90	Th	+4	—	6.80	7.09	—	1.70
36	Kr	0	0	0	0	0	0	92	U	+4	—	7.00	7.14	—	1.75

Примечание к табл. 1. Все величины в онгстрёмах; энергетические величины в больших калориях (для перевода на 1 моль $\times$ 256.1). Коэффициент перевода электрон-вольтов потенциала ионизации в большие калории = 23.

Столбец 3. Отмечены и вычислены лишь те валентности, которые имеют значение в геохимических процессах. Для других валентностей частично возможны вычисления, поскольку имеются экспериментальные данные U и R.

Столбец 4. Величины EK^1 вычислены из соответствующих энергий решотки, согласно имеющимся в литературе экспериментальным величинам U. При этом величина EK^1 для кислорода принята условно в 1.55. Необходимо подчеркнуть, что EK^1 является величиной опытной.

Величины вычислены из наиболее достоверных определений U преимущественно кислородных соединений, в меньшей степени сернистых и галоидных. При расхождении экспериментальных величин взято среднее; несомненная условность в выборе соотношений между величиной эков аниона и катиона вызвала необходимость допущения одинаковой зависимости эка как катиона, так и аниона от величин R и v [т. е. при анализе энергий решоток SrO или KF эки этих ионов должны быть соответственно равны, так как в обоих случаях равны и валентность, и (примерно) радиусы].

Столбец 5. Величина EK^2 получена путем применения формулы А. Ф. Капустинского и подстановки в качестве EK кислорода 1.55. Там, где не имеется экспериментальных данных, я пользуюсь этими величинами, хотя в них не учтено влияние поляризации. В общем для ионов средней величины они вполне приемлемы.

Столбец 6. Величина EK^5 вычислена по формулам: для анионов $\frac{v^2}{2R}$, для катионов $\frac{v^2}{2R} \times 0.75$ ($R + 0.20$). Для углерода принята средняя величина R в 0.18Å; R азота = 0.15Å.

Столбец 7. Величина EK^6, полученная как выражение $\frac{23 \times I}{256.1}$, т. е. величина суммарного потенциала ионизации (выраженная в калориях) и (согласно формуле А. Ф. Капустинского) деленная на 256.1. Любопытно, что величины EK^6 как раз отвечают экам таких ионов и в таких сочетаниях, где проявляется особенно сильно поляризация; этому интересному вопросу будет посвящен особый доклад.

Столбец 8. Величина VEK есть EK^1 (или EK^2), деленный на валентность = $= \frac{v}{2R} K$. Это — величина энергетического коэффициента каждой единицы валентности иона — как видно, представляет собой, примерно, половину ионного потенциала Картледжа. Там, где коэффициент K имеет значение, отличное от единицы (т. е. для очень больших или очень малых ионов), отклонения от потенциала Картледжа о более значительны, но оба ряда сохраняют свою симбатность.

Очень интересна величина EK^6, которая устанавливает непосредственную связь величин эков с суммарным потенциалом ионизации: при этом мы видим, что EK^1 и EK^6 катионов примерно равны в случае сферических ионов типа благородных газов; для ионов промежуточных мы наблюдаем превышение EK^6 примерно на 5% и для ионов типа палладия (закиси меди) — до 15%. Для анионов соотношение между эками и величинами потенциала ионизации или сродства к электрону непосредственно не устанавливается.

На основании приведенных величин EK^1, а где их не имеется — EK^2, мною подсчитаны U для некоторых типичных соединений (см. табл. 2). Как видно, расхождения лишь в отдельных случаях достигают $\pm 12\%$, обычно не превышая $\pm 6\%$. Эти расхождения определяют собою предел применения аддитивности энергии ионов при образовании соединений (вне зависимости от структуры и координационных чисел).

Таблица 2—Table 2

Таблица величин U некоторых бинарных соединений *
Table of the Values of U of Some Binary Compounds **

Соединения Compounds	U эксперим. U experim.	U по формуле Капустинского U from Kapustinsky's formula	U по экам U from eks	Соединения Compounds	U эксперим. U experim.	U по формуле Капустинского U from Kapustinsky's formula	U по экам U from eks
LiF . . .	240.1	240.6	230.5	HgS . . .	840	—	820
NaF . . .	215.0	221.6	204.9	PbS . . .	730	678.1	730
KF . . .	190 4	192.5	176.7	AuCl . . .	246	—	231
RbF . . .	181.2	181.5	166.5	BCl_3 . . .	1620	—	1729
MgF_2 . .	688.8	727.9	742.5	B_2O_3 . . .	4360	—	4264
CaF_2 . . .	617.2	624.7	627.5	CF_4 . . .	3380	—	3483
SrF_2 . . .	580.2	590.8	563.0	TiF_4 . . .	2370	—	2510
BaF_2 . . .	547.1	556.5	525.0	SiF_4 . . .	2550	—	2663
AlF_3 . . .	1440.0	1616.0	1613.0	PF_5(?) . .	4000	—	4008
LiJ . . .	170.7	171.8	187.0	SF_6 . . .	6200	—	6147
NaJ . . .	160.8	161.0	161.3	AlN . . .	2200	—	2200
CdJ_2 . . .	563.1	476	604	Al_2O_3 . .	3618	4063	3880
PbJ_2 . . .	497.1	436	540	Cr_2O_3 . .	3627	3898	3624
AlJ_3 . . .	1201.0	1109.0	473	SiO_2 . . .	3097	3593	3091
Li_2S . . .	615.7	609.5	1563.5	TiO_2 . . .	2943	3134	2945
Na_2S . . .	524.0	564.7	512	MnO_2 . .	3123	3491	3124
K_2S . . .	475.8	500.4	456	MoO_2 . .	2953	3072	2970
Rb_2S . . .	464.7	475.5	436	SnO_2 . . .	2813	2980	2817
ZnS . . .	852	796.8	845	PbO_2 . . .	2832	2844	2830
CdS . . .	802	739.9	794	CO_2 . . .	4100	—	3919

Примечание к табл. 2. Поскольку кислородные соединения элементов взяты в основу экспер. EK^1, они мною приводятся в настоящей таблице лишь для сравнения. Соединения, отмеченные звездочкой, взяты в основу для вычисления соответственных эков.

3. Особое значение приобрело во всех расчетах вычисление величины эков комплексных ионов, особенно анионов. Это имело тем большее значение, что позволяло расчитать не только величину EK и VEK комплексных ионов, но и величину энергии внешней сферы составленных из них соединений U_k. Действительно радикалы и комплексные ионы мы можем расчитывать как самостоятельные энергетические единицы системы и приравнивать в наших рассуждениях к ионам простым. Немногие экспериментальные данные для соединений $[CN]^{-1}$ и $[NH_4]^{+1}$ и $[NO_3]^{-1}$ показывают, что обе мои формулы (1) и (2) могут быть к ним применены. Затруднение заключается лишь в неточности определения величин R комплексных ионов, так как имеющиеся данные в силу явлений поляризации сильно расходятся. Тем не менее в пределах некоторой ориентировочной точности мы можем говорить об энергетических коэффициентах комплексных как анионов, так и катионов и этим путем по бинарному уравнению определять U_k, т. е. величину энергии, необходимой для переноса в бесконечность атомов соединения в форме тех комплексных ионов, которые для них характерны. Ниже привожу табличку тех величин, которыми я пользуюсь в своих вычислениях U_k природных соединений:

* С меньшей, но все же достаточной для наших задач точностью можно вычислить U и сложных соединений, в том числе и силикатов.

** It is also possible to calculate U for complex compounds, including silicates, with less but still sufficient accuracy for our purpose.

Таблица 3—Table 3

Эки комплексных ионов — *EK* of Complex Ions

Комплексный ион Complex ion		*w*	*R* (верхний предел) *R* (upper limit)	*EK*¹, *EK*²	*VEK*	Примечания Remarks	Средн. *VEK* по валентности Mean *VEK* according to valence
$[NH_4]^{+1}$	+1	1	1.43	0.36—0.38	0.36—0.38	Расчет не ясен Calculation not clear	
$[CN]^{-1}$	−1	1	2.00*	0.25	0.25		0.2 −1
$[NO_3]^{-1}$			2.85	0.18	0.18		
$[CO_3]^{-2}$	−2	2	2.85(?)	0.65	0.32	*R* по формуле = 3.00	0.35 −2
$[SO_4]$			2.82—2.98	0.70	0.35	Расчет фо формуле не ясен	
$[SeO_4]$			3.04	0.65	0.32	Calculation according to formula not clear	
$[CrO_4]$			2.63	0.77	0.38		
$[PO_4]^{-3}$	−3	3	3.04	1.5	0.50		0.5 −3
$[AsO_4]$			~3.00	1.45	0.48		
$[BO_3]$			2.85	1.6	0.53		
$[SiO_4]^{-4}$	−4	4	3.00	2.7	0.68 } 0.70	Даны колебания Limits given	0.75 −4
			2.60	3.1	0.78 }		
$[AlO_4]^{-5}$	−5	5	3.20	3.9	0.8 } 1.0	Даны колебания Limits given	1.0 −5
			2.2)	5.7	1.2 }		
$[JO_4]$			3.34	3.75	0.75		

Примечание к табл. 3. Радиус комплексного аниона расчислен по офрмуле Ю. Ходакова: *R* комплексного иона = *R* катиона + 2*R* кислорода; т. е. *R* катиона (Si^{+4}, S^{+6}, J^{+7}, C^{+4} и т. д.) складывается с диаметром кислорода, что намечает верхний предел. Сильное влияние поляризации, а также влияние геометрии сочетаний нешаровых комплексных ионов между собою, усложняет задачу и вообще понижает величину *R* комплекса. Экспериментальные данные имеются для энергии решеток с ионами $[NH_4]^{+1}$, $[CN]^{-1}$ и $[NO_3]^{-1}$, полностью подтверждающие общий ход рассуждений. Особенно значительны расхождения для $[SiO_4]^{-4}$ и $[AlO_4]^{-5}$ (для которых даны два предела). Интересен вообще ход величин *VEK* и *EK* комплексных ионов — они очень близки между собою для ионов определенной валентности и закономерно, но весьма мало, растут с повышением *w*.

4. Приведенные выше величины служат основными коэффициентами для решения ряда геохимических и кристаллохимических задач с приближением, достаточным для анализа общих проблем, но не для точного решения термохимических реакций. Во всех своих вычислениях я кладу в основу величину EK^1, однако, при отсутствии поляризации допустимо использование графы EK^2; при сильной поляризации лучше взять EK^6. Часть небольших несогласий, вероятно, основана на неточности экспериментальных данных.

Слабым местом моих рассуждений является чисто эмпирический характер самих величин, определенных как среднее, и некоторая условность в выборе соотношения обсолютной величины эков анионов и катионов.

Горная станция им. Кирова в Хибинских тундрах.

Поступило 16 V 1935.

* Эксп. расчет $R = 1.86$.

THE EK SYSTEM

By A. E. FERSMAN, Member of the Academy

1. In my preceding paper I have set forth the fundamental ideas of the energy of geochemical processes and have given a brief exposition of the notion of energy coefficients of the elements, which I have termed eks (*EK*).

I define an ek as the amount of energy which is contributed to a heteropolar compound by each of the ions taken from infinity. This amount depends for each element upon its energy state (valence) and varies within narrow limits in dependence on environment (polarization). I have not fully taken into consideration these latter in my computations and, therefore, the eks in my tables represent a certain mean. These values are of sufficient accuracy in solving geochemical problems. But there can be no doubt that mean values of eks are insufficient for drawing accurate conclusions of a general chemical character, as the principle of the additivity of eks is in general inapplicable in accurate calculations of equilibriums without a number of correction coefficients connected with the structure, ion polarization, symmetry of lattice, etc.

In the present paper I give tables of ek values together with a short list of examples of the determination of the value of U based on ek values.

The principal equations used by me are:

$$U = 256.1\ (a\,EK_{\text{cat.}} + b\,EK_{\text{an.}}), \qquad (1)$$

$$EK = K\frac{w^2}{2R}, \qquad (2)$$

where a and b are the number of atoms of the cation and the anion according to chemical formulae; 256.1 is A. F. Kapustinsky's coefficient (including Avogadro's number and Madelung's correction for structure); w is the valence, R is the radius of an ion of corresponding valency; K is a coefficient equal to unity for all anions and practically equal to unity for cations with R of the order of 1.0—1.5Å, calculated according to an empiric formula.

Besides tables of the eks of simple ions of the elements, I give also short calculations of the eks of some complex ions which play an important part in geochemical processes.

Note to Table 1 (p. 560). All the values of R are in Ångström units; the energy values are expressed in terms of large calories (for conversion into 1 mole $\times$ 256.1). The coefficient for the conversion of electron volts of the ionization potential into large calories is 23.

Column 3. Only those valencies have been recorded and calculated which are of significance in geochemical processes. Calculations of other valencies are also partly possible, as far as there exist experimental data for U and R.

Column 4. EK^1 is calculated from corresponding crystal energies on the basis of experimental values of U existing in the literature. The EK^1 for oxygen is assumed to be 1.55. It should be emphasized that EK^1 is an experimental value. The values were calculated from the most reliable determinations of U, mainly of oxygen compounds and, to a less degree, of sulphur and halogen ones. In case of divergences between experimental values, the mean was taken; the obvious conventionality in the choice of the correlation between the values of anion and cation caused us to assume that the dependnce of cation upon R and w is identical with that of anion (i. e. in SrO or KF the eks of these ions must be correspondingly equal, as in both cases the valency and the radii are approximately equal).

Column 5. EK^2 was obtained by applying A. F. Kapustinsky's formula and by substituting 1.55 for EK of oxygen. Where experimental data are lacking, I make use of these values, although they do not take into account the effect of polarization. Still, they are, on the whole, quite acceptable for ions of average size.

Column 6. EK^5 is calculated according to formulae: $\frac{w^2}{2R}$, for anions; $\frac{w^2}{2R} \times 0.75$ ($R + 0.20$), for cations. For carbon the mean value of R is assumed to be 0.18Å, for nitrogen 0.15Å.

Column 7. EK^6 obtained as $\frac{23 \times I}{256.1}$, i. e. as the value of the total ionization potential (expressed in terms of calories) and divided by 256.1 (after A. F. Kapustinsky's formula). It is noteworthy that EK^6 corresponds exactly to the eks of such ions and in such combinations where polarization is particularly strong. A special paper will be devoted to this interesting question.

Column 8. VEK is EK^1 (or EK^2) divided by valency, $\frac{w}{2R} K$. This is the value of the energy coefficient of each unit of ion valency and, as can be seen, is approximately equal to half Cartledge's ionic potential. Where the coefficient K differs from unity (i. e. for very large or very small ions), the deviations from Cartledge's potential are considerable, but both series preserve their symbathity.

Note to Table 2. Since the oxygen compounds of the elements were taken as the basis for experimental EK^1 they are given in this Table merely for comparison. Compounds marked with an asterisk served as the basis for calculating the corresponding eks.

2. A comparison of the values of Table 1 leads us to the following conclusions.

The values of EK^1, as based on a certain mean derived from experimental data, deserve special attention. The values of EK^2, derived from Kapustinsky's formula, closely though not entirely, correspond to the first.

The divergences between the experimental values of EK^1 and the values of EK^5, calculated according to formula (2), are, on the whole, slight, but are more considerable for ions of an intermediate type. Apparently, the empirical formula (2) should be made more accurate, and this may smooth away many divergences.

Of great interest is EK^6, for this value establishes a direct relation between the magnitude of eks and the total ionization potential, EK^1 and EK^6 of cations being approximately equal for spherical ions of noble gases type. For intermediate ions, EK^6 exceeds EK^1 by approximately 5 per cent and for ions of palladium (cuprous oxide) type by up to 15 per cent. As for anions, the relation between eks and the values of the ionization potential or their affinity for electrons is not to be directly established.

On the basis of the tabulated values of EK^1 and, where these are lacking, on the basis of those of EK^2, I have calculated U for certain typical compounds (see Table 2, p. 562). We see that the divergence rarely attains $\pm$ ± 12 per cent, and usually does not exceed ± 6 per cent. These divergences determine the limits of the additivity of energy in the formation of compounds (independent of their structure and their coordination numbers).

3. The calculation of the values of eks of compound ions and especially anions is of particular importance. This importance was enhanced by the possibility to calculate, not only the values of EK and VEK of complex ions, but also those of the energy of the external sphere of the compounds U_k composed of them. In fact, we can calculate radicals and complex ions as independent energy units of the system and regard them in our reasonings as simple ions. The data available for the compounds

$[CN]^{-1}$, $[NH_4]^{+1}$, and $[NO_3]^{-1}$ show my formulae (1) and (2) to be applicable to them. The only difficulty consists in the inaccuracy in determining the values of R of complex ions, as the available data show great divergences on account of polarization. Nevertheless, we can determine with certain accuracy the energy coefficients both of complex anions and cations and thus find from the binary equation, the values of U_k, i. e. the energy needed for transferring to infinity the atoms of the compound in the form of those complex ions which are characteristic of them. Above is given a table of the values used by me in my calculations of U_k of native compounds (p. 563).

Note to Table 3. The radius of a complex anion was calculated after I. Chodakov's formula: R of a complex ion $= R$ of cation $+ 2R$ of oxygen; i. e. R of cation (Si^{+4}, S^{+6}, J^{+7}, C^{+4}, etc.) is added to the diameter of oxygen, which gives the upper limit. The strong effect of polarization and likewise the influence of the geometry of the combination of non-spherical c mplex ions complicate the problem and, in gneral, lower the value of R of complex ions. Data on the accuracyof R are given in the annotations. Experimental data are available on the crystal energy of $[NH_4]^{+1}$, $[CN]^{-1}$, and $[NO_3]^{-1}$, which fully confirm the general line of argument. The divergences are especially considerable in $[SiO_4]^{-4}$ and $[AlO_4]^{-5}$ (for which two limits are given). Of interest is the variation of the values of VFK and FK of complex ions; the yare very close for ions of a definite valency and increase regularly but very slightly with the increase of w.

4. The values tabulated above are the basic coefficients for solving a number of geochemical and crystallochemical problems with an approximation sufficient for the analysis of general problems, but insufficient for an accurate solution of thermochemical reactions. All my calculations are based on the value of EK^1; it is possible, however, in the absence of polarization, to make use of the EK^2 column. In cases of strong polarization, it is better to use EK^6. Part of the divergences are probably due to inaccuracies in experimental data. The weak point in my theory is the purely empirical character of the values and a certain conventionality in the choice of the relation between the absolute values of eks of anions and cations.

Kirov Mountain Station.
Khibiny.

Received
16. V. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] А. Ферсман, ДАН, 1935, т. II, № 3-4. A. Fersman, C. R. Acad. Sci. URSS, 1935, v. II, № 3-4.

ГЕОЛОГИЯ

С. Н. СИМАКОВ, Н. А. ШВЕМБЕРГЕР и О. С. ВЯЛОВ

СИЛУРИЙСКАЯ НЕФТЬ В СРЕДНЕЙ АЗИИ

(Представлено академиком В. А. Обручевым 22 IV 1935)

Несколько лет тому назад Г. С. Чикрызовым были найдены в окрестностях кишлака Кштута обломки песчаника, пропитанного нефтью (Кштут расположен на р. Кштут, левом притоке р. Зеравшан, в 112 км к востоку от Самарканда). На основании полученных сведений, В. А. Васильевым была предпринята специальная поездка для осмотра этого района. В. А. Васильев подтвердил указания на наличие нефтепроявлений в породах, которые он счел юрскими. В 1933 г. трестом Средазнефть в Кштутском районе были поставлены более детальные геологические исследования, проводившиеся С. Н. Симаковым. В результате этих исследований оказалось, что нефтяная толща относится не к юре, а к силуру, что доказывается громадным количеством найденных здесь граптолитов. Эти результаты были встречены с некоторым сомнением. В самом деле, до сих пор силурийская нефть не была известна ни в Средней Азии, ни вообще в пределах СССР. Кроме того трудно было предположить, что такие древние породы, находясь в столь интенсивно дислоцированной области, могли остаться неметаморфизованными и сохранить в себе нефть.

В многочисленных прениях высказывались предположения, что нефть попадает из других пород, каковыми могут быть юрские, несогласно лежащие здесь на силуре. Предполагалась также возможность надвинутого залегания силура на мезозое и проникновения нефти снизу из перекрытого надвигом мезозоя.

В конце сентября 1934 г. авторы настоящей заметки посетили Кштутское месторождение и пришли к следующим выводам.

1. Нефтеносной является толща зеленовато-серых глинистых сланцев, тонко чередующихся с такими же песчаниками. Эти последние, то тонкоплитчатые, то массивные, имеют мощность 0.2—50 см, а в отдельных случаях до нескольких метров. Многочисленные остатки граптолитов, находимые повсюду в этой толще, заставляют не сомневаться в ее силурийском возрасте.

2. Возможность перекрытия силуром мезозоя, а значит и возможность проникновения нефти снизу из мезозоя, здесь совершенно исключена.

3. Также нет оснований предполагать возможность проникновения нефти из мезозойских или третичных пород сверху — по сводовой части или из крыльев той альпийской антиклинали, ядро которой слагают нефтеносные породы палеозоя.

Признаки нефтеносности состоят в следующем: силурийские песчаники пропитаны жидкой нефтью; песчаники и залегающие выше конгломераты содержат гальки сапропелита; жидкая нефть содержится также по трещинам в прослоях известняка, которые в небольшом количестве входят в состав песчано-сланцевой толщи.

Несколько слов следует сказать вообще о характере нефтеносной толщи. Несмотря на столь древний возраст, несмотря на положение внутри складчатой зоны, в которой проявления варисцийской складчатости были весьма значительными, кштутские граптолитовые сланцы и песчаники оказались почти неметаморфизованными. Их даже трудно отличить

от юрских глинистых сланцев — настолько мало заметно отразились на них процессы динамометаморфизма. Странным является то обстоятельство что в соседних районах развиты силурийские сланцы, по данным А. П. Марковского более молодые по возрасту ([1]), метаморфизованные в весьма значительной степени, превращенные в серицитовые сланцы. Не исключена возможность того, что изменение этих сланцев происходило не только под действием динамометаморфизма, а, быть может даже главным образом, в результате контактного метаморфизма. Этим можно было бы, по крайней мере отчасти, объяснить различную степень метаморфизации толщ одного и того же силурийного возраста. Чрезвычайное распространение гранитных интрузий в пределах Гиссарского хребта — области развития серицитовых сланцев — и отсутствие их следов там, где известны породы типа кштутских, является до некоторой степени подтверждением высказанного предположения. Здесь уместно привести также слова А. П. Марковского по поводу другой („ягнобской" $S_2 — D_1$) свиты, развитой в Зеравшано-гиссарской системе: „Степень метаморфизации увеличивается к югу, где широко развиты гранитные интрузии" (ibid., стр. 24).

Следует обратить внимание еще на одно обстоятельство. Судя по литературным данным и устным сообщениям отдельных геологов, граптолитовые сланцы, подобные кштутским, известны и в других районах. В ряде мест они столь же мало метаморфизованы. Быть может нефть в силуре в окрестностях Кштута явление не местное, не случайное.

Нефтяной геолого-разведочный институт. Ленинград.
Трест Средазнефть. Коканд.

Поступило
22 IV 1935.

GEOLOGIE

ÜBER SILURISCHES NAPHTHA IN MITTELASIEN

Von. S. N. SIMAKOV, N. A. SCHWEMBERGER und O. S. VIALOV

(*Vorgelegt von V. A. Obručev, Mitglied der Akademie , d. 22. IV. 1935*)

Vor einigen Jahren sind in der Umgebung des Kischlak Kschtut Naphthaerscheinungen an solchen Gesteinen entdeckt worden, die als Juraformationen angesehen wurden. (Der Kischlak Kschtut liegt in der Nähe der Mündung des Flusses Kschtut, eines linken Nebenflusses des Serawschan, 112 km östlich von Samarkand.) Im Laufe weiterer Arbeiten hat S. N. Simakov in diesen Gesteinen Graptolithe gefunden, die das Alter des Massivs als silurisch bestimmen.

Als naphthaführend ershcheint ein Massiv von graugrünen lehmigen Schiefern, die mit ebensolchen Sandsteinen wechsellagern. Die letzteren sind entweder dünnplattig oder massiv und erreichen eine Dicke von 0.2—50 cm, ja in einigen ällen sogar bis zu mehreren Metern.

Trotz des so hohen Alters und der Lage in einem Faltungsgebiet sind die Graptolithenschiefer von Kschtut so gut wie gar nicht metamorphosiert.

Institut für Erdöl-Lagerstättenforschung.
Leningrad.

Eingegangen
d. 22. IV. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] А. П. Марковский. Основные черты геологического строения средней части Центрального Таджикистана. Тр. ТКЭ, в. IV, 1934.

ГЕОЛОГИЯ

Н. А. ШВЕМБЕРГЕР

К ВОПРОСУ О СИЛУРИЙСКОЙ НЕФТИ В СРЕДНЕЙ АЗИИ

(*Представлено академиком А. А. Борисяком 5 III 1935*)

Отсутствие следов метаморфизма в силурийских граптолитовых сланцах Кштута может быть объяснено и тем, что во время варисцийской складчатости они залегали в слабо дислоцированной депрессии, где не было места ни для динамометаморфизма, ни для контактного метаморфизма, почему они и сохранились в виде мало измененных осадков до следующих орогенических фаз.

Сохранив пластичность, верхне-силурийские граптолитовые сланцы во время альпийского орогенеза участвовали в складкообразовании наравне с более молодыми мезозойскими и третичными отложениями, одинаково реагируя на силы складкообразования.

Граптолитовые сланцы Кштута принимают участие в строении кштутской антиклинальной складки, сложенной мезозойскими и третичными породами, находясь в ее ядре.

Антиклинальное залегание верхне-силурийских сланцев в этом районе является чрезвычайно важным моментом при оценке Кштутского месторождения нефти. Нефтепроявления приурочены к сводовой части антиклинали и представляют собою пропитывание песчаников нефтью на значительной площади (несколько квадратных километров). Пласты песчаников, подчиненные граптоливовой свите, достигают 15 м мощности и являются хорошими коллекторами.

Слабая метаморфизованность отложений нефтеносной свиты, тектонические условия ее залегания (антиклинальная складка), значительная мощность свиты, наличие коллекторов и обильные нефтепроявления — все это дает возможность предполагать, что нефтяное месторождение Кштута может иметь большое практическое значение. До сего же времени оно возбуждало лишь теоретический интерес при априорном оспаривании значения палеозойских отложений Средней Азии для нефтяной промышленности вследствие сильного метаморфизма их и интенсивной дислокации.

Генезис месторождения рисуется также чрезвычайно интересным и подтверждающим возможность выявления здесь разведочными работами большого месторождения нефти.

Мощная (до 1000 м) толща граптолитовых сланцев является идеальной нефтепроизводящей свитой по характеру самих сланцев. Содержание органического углерода в сланцах 2%. Среди этих сланцев встречаются и горючие битуминозные сланцы, мощностью в несколько десятков метров. Горючие сланцы кштутского верхнего силура загораются в пламени спички и горят с характерным битуминозным запахом. Характерно для верхне-силурийских сланцев Кштута содержание в них колоссального количества планктонных организмов (граптолитов).

Предполагать накопление в верхне-силурийское время значительного количества битуминозного материала таким образом вполне возможно. Отсутствие метаморфизма дает возможность быть уверенным, что этот материал сохранился до последующих орогенических фаз, во время которых и образовалась нефть.

Предполагать образование значительных количеств нефти во время варисцийской складчатости не приходится в виду незначительности ее проявления в районе месторождения. Небольшое количество нефти могло конечно образоваться, но она оставалась дисперсно рассеянной в глинистой толще. Во время же альпийского орогенеза, собравшего отложения месторождения в антиклинальную складку, произошло в значительно бóльших размерах образование нефти, которая и была выжата из глинистых сланцев в перемежающиеся с ними пласты песчаников. Битуминозные сланцы месторождения можно рассматривать как участки, из которых по той или иной причине миграция нефти не произошла полностью и часть битума осталась в нефтепроизводящей породе.

Кштутское месторожденне нефти является чрезвычайно интересным и обещающим объектом для разведчика-нефтяника. Интересно оно и с теоретической стороны уже хотя бы сложностью обстановки образования и самого месторождения и нефти. Предложенная схема образования месторождения конечно, может претендовать лишь только на приближенность предварительной рабочей гипотезы, опирающейся на небольшое количество наблюдений и необходимой для того, чтобы наметить путь дальнейших исследований.

Трест Средазнефь.
Коканд.

Поступило
5 III 1935.

GEOLOGIE

ZUR FRAGE VOM SILURISCHEN NAPHTHA IN MITTELASIEN

Von N. A. SCHWEMBERGER

(*Vorgelegt von A. A. Borissiak, Mitglied der Akademie, d. 5. III. 1935*)

Die Abwesenheit von Spuren von Metamorphismus in den silurischen Graptolithschiefern von Kschtut kann auf folgende Weise erklärt werden. Zur Zeit der variskischen Faltung waren diese Schiefer in schwach dislozierten Depressionen abgelagert, wo es weder für Dynamometamorphismus, noch für Kontaktmetamorphismus Platz gab; darum konnten sie sich als wenig veränderte Absätze bis zu den folgenden orogenetischen Phasen erhalten.

Die oberen silurischen Graptolithschiefer nahmen dank der bewahrten Plastizität; während den Alpinischen Orogenese, zugleich mit jüngeren mesozoischen und tertiären Ablagerungen an der Faltenbildung teil, wobei sie auch in gleicher Weise auf die Fältelungskräfte reagierten.

Die antiklinale Struktur der obersilurischen Schiefer in diesem Rayon ist ein wichtiger Moment bei der Beurteilung der Naphthalagerstätten von Kschtut. Das Hervortreten des Naphtha ist an den Gewölbeteil der Antiklinale gebunden und äussert sich in einer Durchtränkung der Sandsteine mit Naphtha und zwar auf einer bedeutenden Fläche (mehrere Quadratkilometer). Die Schichten der Sandsteine, die der Graptolithschichtenfolge untergeordnet sind, erreichen eine Dicke von 15 m und bilden gute Kollektoren.

Die schwache Metamorphisierung der naphthaführenden Schichtenfolge, die tektonischen Bedingungen ihrer Ablagerung (antiklinale Falte), die bedeutende Dicke der Schichtenfolge, das Vorhandensein von Kollektoren und das reichliche zutagetreten des Naphtha — all dieses führt zur Annahme, dass die Naphthalagerstätte von Kschtut eine grosse praktische Bedeutung erlangen kann. Bis dato aber hat sie nur ein theoretisches Interesse hervorgerufen in Verbindung mit einer apriorischen Verneinung der Bedeutung der paläozoischen Ablagerungen Zentralasiens für die Naphthaindustrie, infolge ihres starken Metamorphismus und ihrer intensiven Dislokation.

Die Entstehung der Lagerstätte erscheint uns auch sehr interessant und bestätigt die Möglichkeit, dass man hier durch passende Schürfungen eine grosse Naphthalagerstätte finden wird.

Die bis 1000 m mächtige Masse der Graptolithschiefer bildet dem Charakter der Schiefer selbst nach eine ideale naphthabildende Schichtenfolge. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff in den Schiefern erreicht 2%. Unter diesen Schiefern finden sich brennbare bituminöse Schiefer von einigen Zehn Metern Dicke vor. Die brennbaren Schiefer des oberen Silurs von Kschtut entzünden sich an einer Zündholzflamme und brennen mit einem charakteristischen bituminösen Geruch. Bezeichnend für die obersilurischen Schiefer von Kschtut ist der kolossale Gehalt an Planktonorganismen (Graptolithe).

Daher ist die Annahme, dass sich in der obersilurischen Zeit eine grosse Masse bituminöser Stoffe angesammelt haben dürfte, durchaus möglich. Die Abwesenheit des Metamorphismus erlaubt die Gewissheit, dass diese Stoffe sich bis zu den nachfolgenden orogenetischen Phasen erhalten haben, in denen das Naphta sich bildete.

Die variskische Schichtung tritt im Bereich der Lagerstätte nur wenig auf und darum fällt die Annahme der Bildung bedeutender Naphthamassen in dieser Zeit fort. Eine geringfügige Menge Naphtha hatte sich natürlich bilden können, doch blieb sie dispersiv zerstreut in der Massenschicht des Tons. Dagegen erfolgte während der alpinen Orogenese, welche die Ablagerungen der Lagerstätte in eine antiklinale Falte sammelte, die Naphthabildung in viel stärkerem Umfange. Dieses Naphtha wurde aus den Tonschichten in die mit ihnen abwechselnden Sandsteine herausgedrückt. Die bituminösen Schiefer der Lagerstätte kann man als Gebiete betrachten, in denen die Migration des Naphtha aus irgendeinem Grunde nicht vollständig zustandekam und ein Teil des Bitums in den naphthahaltigen Gesteinen verblieben war.

Die Lagerstätte von Kschtut ist ein sehr interessantes und vielversprechendes Objekt für den naphthasuchenden Geologen. Sie ist auch theoretisch interessant schon nach den komplizierten Entstehungsverhältnissen sowohl der Lagerstätte als auch des Naphtha selbst. Natürlich kann das vorgelegte Schema der Entstehung der Lagerstätte bloss die Bedeutung einer vorläufigen Arbeitshypothese beanspruchen, die sich nur auf eine unbedeutende Zahl von Beobachtungen stützt und blos den Weg für weitere Untersuchungen andeuten soll.

Eingegangen
d. 5. III. 1935.

М. Н. ИВАНТИШИН

К ВОПРОСУ О ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ В РАСПРЕДЕЛЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ТЕРРИТОРИИ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО КРАЯ

(Представлено академиком А. Е. Ферсманом 15 V 1935)

На территории Дальневосточного края имеются следующие рудные месторождения, которые в настоящее время находятся в эксплоатации: 1) Тетюхинское серебро-свинцово-цинковое месторождение в Приморской области, 2) Умальтинское молибденовое месторождение в Верхнебуреинском районе и 3) Харгинское шеелито-золоторудное месторождение в Верхнеселемджинском районе. Остальные известные месторождения полиметаллов, молибдена, вольфрама группируются в вышеуказанных районах, причем в своем распределении выявляют определенную закономерность. Здесь ставится вопрос о закономерном распределении главнейших металлических полезных ископаемых глубинного генезиса за исключением золота в Приморской, Уссурийской, Хабаровской, Амурской и Зейской областях Дальневосточного края.

В указанных районах Дальневосточного края можно выделить пять рудных полос, имеющих СВ — ЮЗ направление:

1) Приморская полиметаллическая полоса;
1) Уссури-нижнеамурская мышьяковая полоса;
3) Буреинская молибденовая полоса;
4) Селемджинская шеелито-золоторудная полоса;
5) Верхнезейская полиметаллическая полоса.

Краткое описание отдельных рудных полос

1. Приморская полиметаллическая полоса. С этой полосой связан целый ряд полиметаллических месторождений. Наибольшее количество полиметаллических месторождений находится в Ольгинском районе, где на полосе СВ—ЮЗ простирания между р. Ванчин на юге и зал. Рында на севере насчитывается около 80 полиметаллических месторождений. К этой же полосе приурочено известное Тетюхинское серебро-свинцово-цинковое месторождение. Расстояние от р. Ванчин до зал. Рында около 200 км.

Если принять крайние точки с полиметаллическим оруденением на восточном Сихотэ-Алине — южную в районе бухты Преображенье и на севере в районе бухты Светлой близ мыса Гиляк, то длина полиметаллической полосы будет около 550 км. Простирание полосы СВ—ЮЗ.

На Щербаковском и Охабинском месторождениях встречаются также арсенопиритовые жилы с галенитом и сфалеритом.

В Ольгинском районе известен ряд небольшого масштаба контактовых месторождений магнетита.

Молибденит встречен в ряде точек Приморской полосы: мыс Бодиско, р. Таухэ, Фасольная падь, Озерное месторождение. Наиболее богатое Озерное месторождение молибденита порядка не более 3—4 сотен тонн концентрата. Остальные месторождения представляют лишь минералогический интерес.

В 1934 г. горн. инж. Болотниковым при косовом опробовании встречены знаки касситерита.

Наибольшее значение по количеству точек и концентрации металла имеет полиметаллическое оруденение, почему и полоса названа полиметаллической.

2. Уссури-нижнеамурская мышьяковая полоса. Большая зона разлома от устья р. Суйфуна до с. Пермского на Амуре, отмеченная в работах В. А. Обручева и А. Н. Криштофовича, имеет СВ—ЮЗ простирание. С этой зоной связан ряд жильных месторождений мышьякового колчедана: Славянское, Барабашское, Ипполитовское, группа Картунских и Верхнеиманских месторождений, Болоно-оджальское и арсенопиритовое оруденение по р. Гогбили, правому притоку р. Анюй.

На Славянском месторождении мышьякового колчедана обнаружено семь кварцево-рудных жил. Мощность кварцевых жил достигает 15 м. Обычная мощность жил 1—2 м, по простиранию жилы прослеживаются на 1—2 км.

На Ипполитовском месторождении мощность кварцево-арсенопиритовой жилы 4—10 м. В шлихах Гродеково-ипполитовского района при исследовании их в шлиховой лаборатории Дальредметразведки обнаружен шеелит.

На Болонь-оджальском месторождении содержание мышьяка доходит до 26%.

По р. Иман правому притоку Уссури партиями Дальредметразведки во многих местах обнаружены кварцево-арсенопиритовые жилы. Горн. инж. Харчуком обнаружено коренное месторождение касситерита в кварцевой жиле. В шлихах часто встречаются шеелит и касситерит.

Расстояние от Славянского месторождения до месторождения Болонь-Оджал, т. е. длина мышьяковой полосы, около 900 км.

3. Буреинская молибденовая полоса. В бассейне р. Буреи молибденовые месторождения встречаются на протяжении около 300 км от р. Тырмы, левого притока Буреи на юге, до группы Соринских молибденовых месторождений в верховьях рр. Селемджи, Буреи и Керби на севере. На этой полосе СВ—ЮЗ простирания известны следующие точки оруденения молибденитом: группа Тырминских месторождений, Чекундинская, Туюнская, Дубликанская, Янканская, Дешовская, Тастаховская, Умальтинская, Саларинская, группа Соринских месторождений.

По Тырме, левому притоку Буреи, в 30 км от устья обнажается значительное количество жил пегматита и кварца с молибденитом, к которому местами примешивается вольфрамит.

Из встреченных здесь точек можно упомянуть: 1) Дарунский Кривун в 41 км по Тырме от ее устья, 2) выше устья Даруна по Тырме, 3) ниже устья р. Малый Дарун в 400 км, 4) близ устья Бульдукучан, 4) в 1.5 км ниже впадения р. Бульдуко в Тырму и 6) вблизи впадения р. Иенда в Тырму.

На Янканском молибдено-вольфрамо-висмутовом месторождении горн. инж. Хрущевым выделено 9 рудных участков на площади в 10 км^2. Оруденение представлено молибденитом, вольфрамитом, шеелитом, висмутом.

На Умальтинском месторождении молибденита вскрыто 9 жил. Содержание молибденита около 1%.

Группа Соринских молибденовых месторождений находится в верховьях рр. Селемджи, Буреи, Керби. Здесь по ключу Тунгусскому встречено 10 жил и по Соловьевскому 6 кварцево-молибденовых жил.

В восточной части Верхнебуреинского района встречаются местами в шлихах хорошие знаки шеелита и касситерита.

4. Селемджинская шеелитово-золоторудная полоса. Вольфрамовые руды обнаружены впервые в Дальневосточном крае в 1916 г. по р. Харгу, левому притоку Селемджи. В 1930 г. инж. Сафронов открыл Унгличиканское шеелитово-золоторудное месторождение. В 1933 и 1934 гг. горн. инж. Изергин и Пугачев открыли ряд новых шеелитово-золоторудных месторождений: 1) Интаглинское; 2) Афанасьевское (Ольгинское), 3) месторождение ключей Коврижка-Ночлежный, 4) Опытное в 40 км к западу от прииска Златоустовского.

Кроме того, в значительном количестве шеелит встречается по ключу Безназвания, впадающему в р. Малая Эльга в бассейне р. Мын, по ключу Восточный Муз, левому притоку р. Большой Караурак.

Длина шеелитово-золоторудной полосы от Мынского шеелитово-золоторудного месторождения до Харгинского месторождения около 160 км. Длина предполагаемой шеелитово-золоторудной полосы от устья р. Деп до верховьев р. Селемджи около 400 км.

Главным рудным минералом Селемджинской полосы является шеелит, который сопровождается часто в рудных жилах арсенопиритом и золотом.

В западной части Харгинского района в россыпях встречен касситерит.

5. Верхнезейская полиметаллическая полоса. Наименее изучен в геологическом отношении Верхнезейский район. Здесь известен ряд месторождений россыпного и рудного золота. Имеются выходы свинцовой и полиметаллической руды: 1) по р. Сивактилакам, 2) по р. Покчи, притоку р. Купури, 3) ниже Дальбуканского склада по покосному ключу, впадающему справа в Зею, 4) в 11 км выше склада Инарогда, около устья Акако, 5) по р. Курбатой, впадающей в Гилюй, 6) ниже р. Б. Джелтулак, по ключу, впадающему слева в Гилюй.

На продолжении этой полосы в СВ направлении в верховьях р. Уды известны выходы медной и полиметаллической руды между Немариканом и Маей и по р. Солегу Чайдак.

Полиминеральный пояс СЗ—ЮВ простирания

Наиболее богатые рудные участки Буреи, Селемджи и наибольшее количество рудных полиметаллических точек в верховьях Зеи приурочены к хребту, отходящему от Станового хребта в ЮВ направлении в район оз. Токо и служащему водоразделом рр. Зеи, Селемджи и Буреи с одной стороны и Уды и Амгуни с другой стороны.

Рудные участки расположены на юго-западных отрогах хребта. На продолжении в ЮВ направлении рудного пояса, соединяющего наиболее богатые участки Амурской области, находятся высшие точки хребта Сихотэ-Алинь в верховьях Бикина и Хора, к юго-западу от которых расположены Иманские и Тетюхинские месторождения.

Все вышеуказанные промышленные рудные месторождения и наиболее богатые рудные участки Дальневосточного края лежат на одном полиминеральном „Дальневосточном“ рудном поясе СЗ—ЮВ простирания. На СЗ пояс уходит в верховья Зеи и Уды, где он примыкает к Монголо-охотскому поясу Ферсмана, имеющему СВ—ЮЗ направление.

Восточнозабайкальская часть Монголо-охотского пояса и северная часть Дальневосточного пояса СЗ—ЮВ простирания в северной части обращены выпуклостью на север, повторяя изгибы рр. Аргуни и Амура.

Дальше в ЮВ направлении пояс пересекает р. Амур и хребет Сихотэ-Алинь, опоясывая таким образом Гобийско-маньчжурский массив с СЗ С, СВ и В стороны.

Горизонтальная зональность в распределении металлических полезных ископаемых на территории Дальневосточного края

В распределении рудных элементов главную роль играют ионные радиусы и валентности, так как „с увеличением радиуса иона (при прочих равных условиях) должна увеличиваться растворимость соединения. Эффективные радиусы ионов в первую очередь зависят от заряда (валентности) и во вторую — от порядкового номера элемента“ (А. Е. Ферсман, Геохимия, т. I).

Молибден, обладающий малым ионным радиусом и выделяющийся обычно при рудообразовании в первую очередь, является главным элементом Буреинской полосы. Вольфрам, олово, мышьяк, располагаются на двух полосах, проходящих по обе стороны Буреинской полосы: 1) Харгинской и 2) Уссури-нижнеамурской полосе, причем Харгинская полоса, находящаяся ближе Буреинской молибденовой полосы, богаче вольфрамом и более удаленная Уссури-нижнеамурская полоса богаче мышьяком.

Восточное Уссури-нижнеамурской полосы и западнее Харгинской полосы проходят две полиметаллические полосы: Приморская и Верхнезейская. Последняя находится на продолжении в СВ направлении Восточно-забайкальской полосы, вместе с которой входит в Монголо-охотский пояс Ферсмана.

От Буреинской полосы в СЗ и ЮВ направлении вкрест Дальневосточного рудного пояса наблюдается увеличение ионных радиусов главных рудных элементов и уменьшение валентностей. Порядковый номер главных элементов Буреинской полосы в порядке их выделения возрастает (Mo, W, Bi), на Уссури-нижнеамурской и Селемджинской падает (W, Sn, As) и на Приморской и Верхнезейской возрастает за счет свинца. Атомный радиус, если исключить висмут, в основном возрастает к ЮВ и СВ от Буреинской молибденовой полосы.

Наиболее перспективные в пределах Дальневосточного края месторождения ртути (прииск Александровский, прииск Афанасьевский) и сурьмы (Богучанское и Солокачинское месторождения) приурочены к Буреинской полосе.

Ленинское сурьмяное месторождение в верховьях р. Харгу расположено тоже вблизи Буреинской полосы.

Ртутное и сурьмяное оруденение в пределах Буреинской полосы связано с более молодой фазой оруденения, чем молибденовое оруденение.

Выделенные рудные полосы СВ — ЮЗ простирания являются анхимономинеральными с промышленной точки зрения. Это обстоятельство дает возможность сосредоточить работы на определенный элемент на определенной полосе, причем, кроме главного элемента полосы, могут иметь промышленное значение и другие элементы, стоящие в близком геохимичееком родстве с главным элементом.

Наиболее благоприятными местами для поисковых работ будут места пересечения рудных зон, разломов и смятий с Дальневосточным полиминеральным СЗ — ЮВ поясом.

Поступило
15 V 1935.

ÜBER DEN GEOCHEMISCH ZONENMÄSSIGEN CHARAKTER DER VERTEILUNG DER METALLISCHEN ELEMENTE AUF DEM TERRITORIUM DES GEBIETS DES FERNEN OSTENS

Von M. N. IVANTIŠIN

(*Vorgelegt von A. E. Fersmann, Mitglied der Akademie, d. 15. V. 1935*)

Auf dem Territorium des Gebiets des Fernen Ostens befinden sich folgende Erzlagerstätten, die gegenwärtig ausgebeutet werden: 1) die Silber-Blei-Zinklagerstätte von Tetjuchino in der Küstenprovinz, 2) die Umaltinsche Molybdänlagerstätte im Oberen-Burejarayon, und 3) die Charginche Scheelit-Golderzlagerstätte im Oberen-Selemdscharayon. Die übrigen bekannten Lagerstätten von Polymetallen, wie Molybdän, Wolfram finden sich in den oben erwähnten Rayons vor, wobei ihre Verteilung eine bestimmte Gesetzmässigkeit aufweist. Hier wird die Frage über die gesetzmässige Verteilung der wichtigsten nützlichen metallischen Bodenschätze der Tiefengenese aufgeworfen, mit Ausnahme des Goldes in der Küstenprovinz und in den Ussuri-Chabarowsk-Amur- und Sejabezirken des Gebiets des Fernen Ostens.

In den bezeichneten Rayons des Gebiets des Fernen Ostens kann man 5 Vererzungszonen, die von NO nach SW verlaufen, hervorheben:

1) Die polymetallische Zone der Küstenprovinz;
2) Die Arsenikzone des Ussuri und unteren Amur;
3) Die Bureja-Molybdänzone;
4) Die Selemdsha Scheelit-Golderzzone;
5) Die polymetallische Zone der Oberen Seja.

Kurze Beschreibung der einzelnen Erzzonen

1. Die polymetallische Zone der Küstenprovinz. Mit dieser Zone ist eine Reihe polymetallischer Lagerstätten verbunden. Die grösste Zahl polymetallischer Lagerstätten befindet sich im Olginschen Rayon. Hier werden auf einem Streifen, der sich von NO nach SW zwischen dem Fluss Wantschin im Süden und dem Meerbusen Rynda im Norden erstreckt, ungefähr 80 polymetallische Lagerstätten gezählt. Zu dieser Zone gehört auch die bekannte Silber-Blei-Zinklagerstätte von Tetjuchino.

Die Entfernung vom Fluss Wantschin bis zum Meerbusen Rynda beträgt ungefähr 200 km.

Wenn man die äussersten Punkte der polymetallischen Vererzung auf dem östlichen Sichota-Alin fixiert, urd zwar den nördlichen in der Gegend der Bucht Swjetlaja in der Nähe des Kaps Giljak, und den südlichen in der Gegend der Bucht Preobrashenje, so wird die Länge der polymetallischen Zone ungefähr 550 km betragen. Die Streckrichtung der Zone geht von NO nach SW.

In der Schtscherbakowschen und Ochabinschen Lagerstätte werden Arsenopyritgänge mit Galenit und Sphalerit angetroffen.

Im Olginschen Rayon ist eine Reihe kleinerer Magnetitkontaktlagerstätten bekannt.

Molybdänit ist in einer Reihe von Punkten der Küstenprovinz gefunden worden: Kap Bodisko, der Fluss Tauche, Fassolnaja Padj, O-jornoje Lagerstätte. Die reichste Molybdänitlagerstätte — und zwar die Osjornoje-Lagerstätte — besitzt nicht mehr als 3—4 Hundert Tonnen Konzentrat.

Die übrigen Lagerstätten haben nur eine mineralogische Bedeutung.

Die grösste Bedeutung nach der Zahl der Punkte und nach der Konzentration des Metalles hat die polymetallische Vererzung. Darum wird auch die Zone als polymetallische Zone bezeichnet.

2. Die Arsenikzone des Ussuri und unteren Amur. Die grosse Bruchzone von der Mündung des Flusses Sujfun bis zum Dorf Permskoje am Amur, die in den Arbeiten von W. A. Obručev und A. N. Krištofovič vermerkt ist, erstreckt sich von NO nach SW. Mit dieser Zone ist eine Reihe von Ganglagerstätten des Arsenikkieses verbunden und zwar: die Lagerstätten von Slawjansk, Barabasch, Ippolitowo, die Gruppe der Lagerstätten von Kartun und Ober-Iman, die Vererzung von Bolonj-Odshal und die arsenopyritische Vererzung am Flusse Gogbil, einem rechten Nebenflusse des Anjui.

In der Arsenikkieslagerstätte von Slawjansk sind sieben Quarzerzgänge entdeckt worden. Die Dicke der Quarzgänge erreicht 15 m, die gewöhnliche Dicke 1—2 m; man kann die Gänge auf einer Strecke von 1—2 km verfolgen.

In der Bolonj-Odshal Lagerstätte erreicht der Arsenikgehalt 26%.

Längs dem Flusse Iman, einem rechten Nebenflusse des Ussuri, haben Expeditionsgruppen des Instituts für Erforschung seltener Metalle des Fernen Ostens an vielen Stellen Quarzarsenopyritgänge entdeckt. Der Bergingenieur Charčuk hat die Urlagerstätte des Kassiterits in einem Quarzgange entdeckt.

In den Schlichen werden oft Scheelit und Kassiterit angetroffen.

Die Entfernung von der Lagerstätte von Slawjansk bis zur Lagerstätte von Bolonj-Odshal, d. h. die Länge der Arsenikzone, beträgt ungefähr 900 km.

3. Die Bureja-Molybdänzone. Im Becken des Flusses Bureja werden die Molybdänlagerstätten auf einer Strecke von ungefähr 300 km angetroffen, und zwar vom Flusse Tyrma, einem linken Nebenflusse der Bureja, im Süden, bis zur Gruppe der Sorinschen Molybdänlagerstätten am Oberlauf der Flüsse Selemdsha, Bureja und Kerbi im Norden. In dieser Zone, die sich von NO nach SW erstreckt, sind folgende Punkte der Molybdänitvererzung bekannt: die Gruppe der Tyrminschen Lagerstätten, die Tschekundinsche, Tujunsche, Dublikansche, Jankansche, Deschowsche, Tastachowsche, Umaltinsche, Salarinsche und die Gruppe der Sorinschen Lagerstätten. An der Tyrma, einem linken Nebenflusse der Bureja, werden 30 km von der Mündung Pegmatit- und Quarzgänge mit Molybdänit, zu dem sich stellenweise Wolframit gesellt, entblösst.

Von den hier gefundenen Punkten kann man folgende erwähnen: 1) Darunskij Krivun — 41 km von der Tyrmamündung, 2) an der Tyrma oberhalb der Mündung des Darun, 3) 400 km unterhalb der Mündung des Malyi Darun, 4) in der Nähe der Mündung des Buldukutschan, 5) 1.5 km unterhalb der Mündung des Buldjuko in die Tyrma, 6) In der Nähe der Mündung der Jenda in die Tyrma. In der Jankanschen Molybdän-Wolfram-Wismutlagerstätte hat der Ingenieur Chruščev auf einer Fläche von 10 Quadratkilometern 9 Erzlager entdeckt. Die Vererzung ist durch Molybdänit, Wolframit, Scheelit und Wismut vertreten.

In der Umaltinschen Molybdänitlagerstätte sind 9 Gänge aufgedeckt worden. Der Gehalt an Molybdänit beträgt ungefähr 1%.

Die Gruppe der Sorinschen Molybdänlagerstätten befindet sich am Oberlauf der Flüsse Selemdsha, Bureja, Kerbi. Hier hat man längs dem Tungusquell 10 und längs dem Solowjewquell 6 Quarz-Molybdängänge gefunden.

Im östlichen Teil des Oberen Burejarayons werden stellenweise deutliche Spuren von Scheelit und Kassiterit angetroffen.

4. Die Selemdsha-Scheelit-Golderzzone. Wolframerze wurden im Gebiet des Fernen Ostens zum ersten Mal im J. 1916 am Flusse Chargu, einem linken Nebenflusse der Selemdsha entdeckt. Im J. 1930 entdeckte der Ingenieur Safronov die Scheelit-Golderzlagerstätte von Unglitschikan. Im J. 1933 und 1934 entdeckten die Ingenieure Izergin und Pugačev eine Reihe neuer Scheelit-Golderzlagerstätten: 1) die Ingalinsche, 2) die Afanassiewsche (Olginsche), 3) Die Lagerstätte der Quellen Kowrishka-Notschleshnyj, 4) Opytnoje — 40 km westwärts vom Zlatoustgoldfelde.

Ausserdem wird der Scheelit in grossen Mengen längs dem Quell Besnaswanija, der in den Fluss Malaja Elga im Becken des Flusses Myn mündet, und längs dem Quell Wostotschnyj Mus, einem linken Zufluss des Flusses Bolschoj Karaurak, angetroffen.

Die Länge der Scheelit-Golderzzone von der Mynschen Scheelit-Golderzlagerstätte bis zur Charginschen Lagerstätte beträgt ungefähr 160 km. Die Länge der vorausgesetzten Scheelit-Golderzzone von der Mündung des Flusses Depp bis zum Oberlauf des Flusses Selemdsha ungefähr 400 km.

Das wichtigste Erzmineral der Selemdshazone ist das Scheelit, das in den Erzgängen öfters von Arsenopyrit und Gold begleitet wird.

Im westlichen Teil des Charginrayons wurde in Ablagerungen Kassiterit angetroffen.

5. Die polymetallische Zone der Oberen Seja. Der Obersejarayon ist in geologischer Beziehung am wenigsten erforscht. Hier ist eine Reihe von Goldsand- und Golderzlagerstätten bekannt. Es sind Ausstriche von Blei- und polymetallischen Erzen vorhanden: 1) am Fluss Siwaktilakam, 2) am Fluss Poktschi, einem Nebenfluss des Kupurj, 3) unterhalb des Lagers von Dalbukan am Lauf des Böschungsquells, der in den Fluss Seja von rechts mündet, 4) 11 km oberhalb des Lagers Inarogda, bei der Mündung des Akako, 5) am Fluss Kurbataja, der in den Giluj fliesst, 6) unterhalb des Flusses Bolschoj Dsheltulak, am Lauf des Quells, der von links in den Giljuj mündet.

Auf der Fortsetzung dieser Zone in NO Richtung am Oberlauf des Flusses Uda sind Ausstriche von Kupfer und polymetallischen Erzen zwischen Nemarikan und Maja am Laufe des Flusses Solegu-Tschaidak bekannt.

Die polyminerale Zone der NW—SO Streckrichtung

Die reichsten Erzlager der Bureja, Selemdsha und die grösste Zahl der polymetallischen Erzpunkte am Oberlauf der Seja gehören dem Bergrücken an, der sich vom Stanowoj-Bergrücken im Rayon des Tokosees in SO Richtung abzweigt und die Wasserscheide der Flüsse Seja, Selemdsha und Bureja auf der einen, und der Uda und des Amgunj auf der anderen Seite bildet.

Die Erzlager liegen in den südwestlichen Ausläufern des Bergrückens.

Auf der südöstlichen Fortsetzung der Erzzone, die die reichsten Erzlager des Amurgebiets umfasst, liegen die höchsten Punkte des Bergrückens Sichota-Alin am Oberlauf des Bikin und Chor, von denen in südwestlicher Richtung die Imanschen und Tetjuchinschen Lagerstätten liegen.

Alle obenverzeichneten industriellen Erzlagerstätten und die reichsten Erzlager des Gebiets des Fernen Ostens liegen in einer polymineralen „Fernostenzone", die sich von NW nach SO erstreckt. Im Nordwesten erstreckt sich die Zone in das Oberlaufgebiet der Seja und Uda, wo sie sich an die Mongolo-Ochotskische Zone Fersmanns anschliesst, die sich in der Richtung von NO nach SW hinzieht.

Der Ost-Transbaikalteil der Mongolo-Ochotskischen Zone und der nördliche Teil der Fernostenzone, die sich von NW nach SO erstrecken, sind nach Norden ausgebogen und wiederholen die Krümmungen der Flüsse Argunj und Amur. Weiter in südöstlicher Richtung schneidet die Zone den Fluss Amur und den Bergrücken Sichota-Alin und umgürtet somit das Gobi-Mandshureimassiv von NW, S, SO und O.

Der horizontale Zonencharakter der Verteilung der nützlichen Bodenschätze auf dem Territorium des Gebiets des Fernen Ostens

In der Verteilung der Erzelemente spielen die Ionenradien und Valenzen die Hauptrolle, denn mit der Vergrösserung des Ionenradius (bei gleichen übrigen Bedingungen) muss die Lösbarkeit der Verbindung steigen. Die effektiven Ionenradien hängen in erster Linie von der Ladung (Valenz) ab und in zweiter von der Ordnungszahl des Elements" (A. E. Fersmann, Geochemie, Bd. I). Das Molybdän, das einen kleinen Ionenradius besitzt und gewöhnlich bei der Erzbildung in ersten Linie ausgeschieden wird, bildet das Hauptelement der Burejazone. Wolfram, Zinn, Arsenik sind in zwei Zonen, die sich zu beiden Seiten der Burejazone erstrecken, gelagert, nämlich 1) in der Charginzone und 2) in der Zone des Ussuri und unteren Amur. Dabei ist die Charginzone, die sich näher zu der Bureja-Molybdänzone erstreckt, reicher an Wolfram und die weitergelegene Zone des Ussuri und unteren Amur reicher an Arsenik.

Östlich von der Zone des Ussuri und unteren Amur und westlich von der Charginzone erstrecken sich zwei polymetallische Zonen: die Zone der Küstenprovinz und die Obersejazone. Letztere befindet sich auf der nordöstlichen Fortsetzung der Ost-Transbaikalzone und geht mit ihr zusammen in die Mongolo-Ochotskische Zone Fersmanns hinein.

In nordwestlicher und südostlicher Richtung von der Burejazone die Erzzone des Fernen Ostens kreuzend, wird eine Vergrösserung der Ionenradien und ein Sinken der Valenzen beobachtet. Die Ordnungszahl der Hauptelemente der Burejazone (Mo, W, Bi) steigt gemäss der Reihenfolge ihrer Ausscheidung, die Ordnungszahl der Hauptelemente der Zone des Ussuri und Unteren Amur und der Selemdshazone (W, Sn, As) fällt, steigt aber in der Zone der Küstenprovinz und in der Obersejazone auf Kosten des Bleis.

Sieht man von Wismut ab, so steigt der Atomradius nach SO und NW von der Bureja-Molybdänzone.

Die Leninsche Antimonlagerstätte am Oberlauf des Flusses Chargu liegt auch in der Nähe der Burejazone.

Die Quecksilber- und Antimonvererzung in den Grenzen der Burejazone gehört zu einer jüngeren Vererzungsphase als die Molybdänvererzung.

Die hervorgehobenen Erzzonen, die sich von NO nach SW erstrecken, sind vom industriellen Standpunkt aus anchimonomineralisch. Das ermöglicht die Konzentration der Arbeit an einem Element einer bestimmten Zone. Dabei können ausser dem Hauptelement auch andere Elemente, die mit dem Hauptelement in naher geochemischer Verwandtschaft stehen, industrielle Bedeutung haben.

Für die Schürfarbeit sind die Stellen am geeignetsten, wo sich die Erzzonen, Brüche und Zusammenpressungen mit der polymineralen Zone des Fernen Ostens der NO — SW-Richtung schneiden.

Eingegangen
d. 15 V. 1935.

ГЕОЛОГИЯ

А. Г. ЭБЕРЗИН

О ПЛАСТАХ ЧАУДЫ ТАМАНСКОГО ПОЛУОСТРОВА

(*Представлено академиком А. Д. Архангельским 22 IV 1935*)

В 1928 и 1929 гг. Н. Б. Вассоевич в своих работах по послетретичным и плиоценовым отложениям Таманского полуострова [(1) стр. 30, (2) стр. 711—712] сообщает, что в одной версте к западу от мыса Пеклы на берегу Азовского моря, в так называемых „слюдистых песках северного берега Таманского полуострова“ был встречен комплекс следующих форм: *Didacna baeri-crassa* A. Pavl., *Monodacna subcolorata* Andrus., *Adacna* aff. *plicata* Eichw., *Dreissensia polymorpha* Pall. pl. var., *Dr. rostriformis* Desh., *Paludina dresseli* Tourn., *Bythinia vucotinovici* Brus., *B.* cf. *spoliata* Sabba, *Clessinia* sp., *Cl. subvariabilis* Andrus., *Valvata* sp., *Limneus* sp., *Pupa* sp.

Количественно над всеми видами преобладают характерные для песчано-глинистой фации чаудинских пластов полуострова *Didacna baeri-crassa* A. Pavl. и *Monodacna subcolorata* Andrus.

Давая для этих форм детальные описания и многочисленные изображения, Н. Б. Вассоевич указывает, что *Didacna baeri-crassa* A. Pavl., обнаруживающая сходство с *Didacna crassa* [Eichw.] Nal., ближе всего стоит к *Didacna parvula* Nal. (руководящему виду бакинского яруса) и связана с последней переходами [(2) стр. 713], а *Monodacna subcolorata* Andrus. помимо Черноморского бассейна встречается в древнекаспийских террасах Кабристана [(2) стр. 719].

К сожалению, Н. Б. Вассоевич не излагает своей точки зрения на возраст слоев с *Didacna baeri-crassa* A. Pavl. и *Monodacna subcolorata* Andrus. Но, судя по его более ранней работе о древнекаспийских отложениях Таманского полуострова (1), он считает упомянутые слои иным комплексом, чем бакинские отложения (с *Didacna rudis* Nal., *D. parvula* Nal. и др.) и „слои с *Didacna crassa* Eichw.“ (= *Didacna nalivkini* Wssw.) Стиблиевского мыса.

В одной из своих последних работ акад. И. М. Губкин и его сотрудник М. И. Варенцов, производившие многолетние детальные исследования

Таманского полуострова, указывают на присутствие *Didacna baeri-crassa* A. Pavl. var. и *D.* cf. *parvula* Nal. в районе мыса Каменного; затем эти же виды и *Monodacna subcolorata* Andrus. западнее мыса Пеклы [(3) стр. 19]. Слои с этими видами, равно как и слюдистые пески, описанные Н. Б. Бассоевичем,—авторы относят по возрасту к бакинскому ярусу [(3) стр. 20]. Другие же выходы слоев с *Didacna baeri-crassa* A. Pavl. и *Monodacna subcolorata* Andrus. в районе горы Горелой, упомянутые авторы относят уже к более молодым послетретичным отложениям евксинской террасы [(3) стр. 22]. Такое распределение слоев с чаудинскими формами по горизонтам различного возраста, при наличии бакинских образований с характерной и заметно отличающейся фауной (*Didacna rudis* Nal. и др.) не вносит ясности в вопрос, присутствуют ли пласты Чауды на Таманском полуострове или нет.

Это обстоятельство побуждает меня опубликовать некоторые результаты исследований, произведенных мною при кратковременных, с целью ознакомления, экскурсиях по Таманскому полуострову в 1930 г. Необходимость опубликования я усматриваю также еще в том, что отдельные наблюдавшиеся мною особенности геологического строения Таманского полуострова были или пропущены или недостаточно оценены предшествующими исследователями.

Так пласты Чауды были констатированы мною на западном (черноморском) побережьи Таманского полуострова примерно в $1^1/_2$ км на ЮВ от мыса в основании Тузлянской косы. В этом пункте в основании бурых лёссовидных суглинков можно наблюдать мощный до 1.5—1.7 м пласт очень плотного, косвенно-слоистого, грубого, серого песчанистого известняка, переполненного многочисленными мелкими гальками, придающими этому пласту характер конгломерата. Гальки хорошо окатанные, преимущественно темноцветных пород: бурого железняка, сферосидеритов, мергелей; кроме них отмечаются песчаники, известняки и др. Также отмечаются частые, сильно окатанные обломки толстостенных, массивных киммерийских кардид: *Didacna crassatellata* Desh., *Phyllocardium alatoplanum* Andrus., *Stenodacna angusticostata* Rouss. и т. д. Помимо этих раковин, находящихся во вторичном залегании, обнаружены значительно более редкие *Didacna pseudocrassa* A. Pavl. и *Didacna*? cf. *pleistopleura* David., характерные руководящие формы песчано-известняковой фации чаудинских пластов Керченского полуострова.

В наиболее южном выходе описываемый слой залегает на высоте около 2 м над уровнем моря. Ниже его видны синевато-серые песчаные глины (предположительно куяльницкого возраста), лежащие согласно на киммерийских отложениях. Срезая в своем основании куяльницкие глины, он в то же время прилегает к глинам в более верхней части обрыва. Двигаясь от этого выхода на северо-запад, отмечаем, что изученный пласт не представляет в настоящее время одного целого, а скорее раздробленную полосу (состоящую из крупных глыб в несколько метров в диаметре), опоясывающую и усеивающую все подножье склона на протяжении около 450 м. Далее на северо-запад, благодаря небольшому уклону данный пласт уходит под уровень моря и на дневную поверхность более не появляется.

Литологический характер, сложение, условия залегания и другие особенности — все это указывает на то, что мы имеем дело с прибрежным образованием чаудинского бассейна, а именно с зоной волноприбойной полосы, осадки которой отлагались непосредственно вблизи берега.

Кроме того, приведенные фактические данные, вместе с особенностями пространственного распространения чаудинских слоев, позволяют

говорить о том, что чаудинскому времени предшествовали поднятия Таманского полуострова и что береговая линия чаудинского моря имела приблизительно современные очертания. Лишь местами чаудинское море захватывало незначительные участки западного и возможно северного побережий полуострова. Этим и объясняется сравнительно небольшое распространение чаудинских отложений в этой части Черноморского бассейна.

Неясным в настоящее время представляется вопрос о соотношении пластов Чауды и бакинского яруса; можно лишь надеяться, что дальнейшие исследования Таманского полуострова позволят разрешить и этот важный и интересный вопрос.

Поступило
22 IV 1935.

GEOLOGIE

VON DIE TSCHAUDA-SCHICHTUNGEN DER TAMAN-HALBINSEL

Von A. G. EBERZIN

(*Vorgelegt von A. D. Archangelskij, Mitglied der Akademie, d. 22. IV. 1935*)

ZUSAMMENFASSUNG

Im Jahre 1928 wurden von N. Vassojevič im Sande am nördlichen Ufer der Halbinsel Taman folgende Tschauda-Arten festgestellt: *Didacna baeri-crassa* A. Pavl. und *Monodacna subcolorata* Andrus.

Durch weitere Forschungen von I. Gubkin, Mitglied der Akademie und M. Varenzov wurden diese Arten auch an anderen Punkten des nordwestlichen Teiles der Halbinsel Taman nachgewiesen. Dabei rechneten diese Forscher einen Teil dieser Ablagerungen der Baku-Stufe, den anderen Teil aber der Euxinischen Terrasse zu. Auf diese Weise blieb die Frage nach dem Vorhandensein der Tschauda-Schichten (Oberer Pliozän) auf der Halbinsel Taman unaufgeklärt.

Der Verfasser, der die Halbinsel im Jahre 1930 besuchte, entdeckte am westlichen Ufer $1^1/_2$ km südöstlich vom Kap Tusla ein Auftreten von dichtem groben Kalkstein mit zahlreichem kleinen Gerölle und einer Fauna von *Didacna pseudocrassa* A. Pavl. und *Didacna*? cf. *pleistopleura* David. Diese Fauna stellt das Tschauda-Alter (Oberer Pliocän) dieser Schicht fest und löst somit die Frage nach dem Vorhandensein des Tschauda-Horizontes auf der Halbinsel Taman in bejahender Form.

Die lithologische Zusammensetzung und die Lagerungsverhältnisse weisen darauf hin, dass hier typische Uferablagerungen (innerhalb der Brandungszone) des Tschauda-Bassins vorliegen.

Eingegangen
d. 22. IV. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] Н. Б. Вассоевич, Азерб. нефт. хоз., № 8-9, Баку, 1928. [2] Idem, Изв. Геол. ком., XLVII, № 6, стр. 711—732, Л., 1929. [3] И. М. Губкин и М. И. Варенцов. Геология нефтяных и газовых месторождений Таманского полуострова, ОНТИ, Баку, 1934.

ГЕОЛОГИЯ

О. НИКИФОРОВА

О ВЕРХНЕМ СИЛУРЕ ПОДОЛИИ

(*Представлено академиком В. А. Обручевым 30 I 1935*)

Летом 1934 г. Комиссией содействия ученым был организован ряд научных командировок в пределах СССР. По предложению проф. Д. В. Наливкина и при содействии заведующего НИС КСУ М. М. Журавлева были выделены средства на мою командировку в Подолию для изучения верхнесилурийских отложений.

Верхнесилурийские отложения Подолии изучены впервые Малевским (8), Шмидтом (9), Венюковым и Ласкаревым (7).

В настоящее время существует ряд новых работ: Выржиковского (3), Красовского (5) и Ларина со Светозаровой (6); последние два автора дают новое, более подробное освещение последовательности немой нижней песчано-сланцевой толщи. Все указанные современные работы вопроса об изучении фауны не касаются.

Подробное изучение фауны подольского верхнего силура* дано П. Н. Венюковым (10). Все коллекции и оригиналы к этой работе хранятся в Дерптском (б. Юрьевском) университете, в Эстонии.

Изучая в течение ряда последних лет верхнесилурийские отложения Средней Азии, Казакстана и Урала мы постоянно сталкивались с необходимостью непосредственного сравнения фауны и разрезов указанных областей с подольским верхним силуром — западноевропейского типа.

В результате настоящей командировки удалось собрать фактический материал, иллюстрирующий описанный Венюковым фаунистически охарактеризованный разрез верхнего силура Подолии. Кроме того среди фауны по группе брахиопод собраны новые формы, ранее неизвестные. Большая часть описанных Венюковым форм (описания Венюкова, как и большинства других палеонтологов того времени, основаны главным образом на чисто внешних признаках) собрана в достаточном количестве, что позволяет изучить их внутреннее строение, пользуясь современными методами исследования путем последовательных пришлифовок.

Собранные коллекции, после переопределения будут храниться в Ленинграде в Центральном геологическом музее ЦНИГРИ, где ими могут пользоваться все интересующиеся фауной подольского верхнего силура.

При сравнении верхнесилурийских отложений Подолии с кавказскими, уральскими и среднеазиатскими необходимо отметить наличие общих видов верхнесилурийских форм во всех сравниваемых разрезах. Однако при этом наблюдается резкое отличие в комплексах фауны, характеризующих отдельные горизонты указанных районов. Последнее

* В настоящее время по изучению фауны подольского верхнего силура вышли за границей две новых работы, касающиеся смежных с русским бассейном районов: 1) польско-подольскому верхнему силуру посвящена работа Козловского „Les brachiopoda Gotlandiens de la Podolie Polonaise". Paleont. Polonica, t. I, 1929, и 2) румынскому верхнему силуру — работа Văsçăutanu „Les formations siluriennes de la rive Roumaine du Dnister". Обе работы для нас интересны как охватывающие районы площади развития осадков одного и того же бассейна.

вероятно зависит от различных условий отложения осадков сравниваемых бассейнов.

Ниже приводится краткое сравнение трех основных горизонтов верхнего силура Подолии, Кавказа, Урала и Средней Азии.

В Подолии нижний горизонт верхнего силура, фаунистически охарактеризованный, приравненный Венюковым к Уинлоку Англии, представлен довольно мощными немыми сланцами и толстослоистыми известняками, чередующимися с глинистыми сланцами, переполненными в верхней части преимущественно брахиоподовой и трилобитовой фауной. Этот горизонт замечателен по отсутствию кораллов.

На Кавказе известен всего лишь один разрез фаунистически охарактеризованного верхнего силура (4). Авторы, изучившие данный разрез, выделяют два горизонта верхнего силура — нижний и верхний, сходный с нижним девоном. Наиболее низкий фаунистически охарактеризованный горизонт представлен грубослоистыми известняками с цефалоподовой и пелециподовой фауной.

На Урале (восточный склон, разрезы составлены А. Н. Ходалевичем) нижние горизонты представлены глинистыми известняками, переслаивающимися с туфогенными песчанисто-глинистыми сланцами. Комплекс фауны, характерный для этих слоев, состоит из брахиопод, гастропод, кораллов и строматопор.

В Средней Азии (центральные дуги) нижние горизонты характеризуются тонкоплитчатыми глинистыми известняками с брахиоподовой и коралловой фауной и мощными граптолитовыми сланцами.

В Подолии — средний горизонт верхнесилурийской толщи (Лудлоу Англии) литологически мало отличим от нижнего горизонта, характеризуясь тонкослоистыми, иногда глинистыми и сростковидными известняками, перемежающимися с глинистыми сланцами. Одной из особенностей фауны этого горизонта является преобладание многочисленных кораллов и гастропод, другие группы имеют второстепенное значение.

На Кавказе среднего горизонта (Лудлоу) за недостатком данных не выделено; возможно, что верхняя часть нижнего горизонта отвечает среднему горизонту?

На Урале горизонт Лудлоу представлен толщей туфов, туфогеновых сланцев и песчаников с прослоями известняков, брекчиевидными известняками и розовыми плотными известняками с преобладанием брахиопод (пентамерид), затем кораллов и криноидей.

В Средней Азии горизонт Лудлоу характеризуется мощными и массивными известняками с многочисленными брахиоподовыми банками пентамерид, другие группы — кораллы, пелециподы и гастроподы — встречаются в значительно меньшем количестве.

В Подолии верхний горизонт верхнесилурийских отложений (Лудлоу + Даунтон Англии), литологически сходный со средним и нижними горизонтами, представлен толстослоистыми известняками и мергелисто-тонкослоистыми известняками с прослоями глинистых сланцев. Фауна верхнего горизонта не имеет такой резкой определенности как две предыдущие. Здесь наиболее обильно представлены брахиоподы (ринхонеллиды), иногда в значительном количестве строматопоры, табуляты и криноидеи, образуя целые прослои среди известняков. Кроме того в этом горизонте изредка встречаются гигантские ракообразные и остатки рыб, указывающие на опреснение бассейна.

На Кавказе, как указано выше, верхний горизонт по своей фауне имеет сходство с нижним девоном Богемии. Он представлен темносерым тонкослоистым известняком, переслаивающимся с филлитами, и отличается от нижнего горизонта присутствием фауны трилобитов и брахиопод.

На Урале горизонт верхний Лудлоу характеризуют красные брекчиевидные известняки и розовые известняки с преобладанием мелкой брахиоподовой и трилобитовой фауной, переходящей в эффузивы, туфопесчаники и туфогеновые сланцы или конгломераты.

В Средней Азии горизонт Лудлоу представлен светлосерыми плотными известняками с фауной брахиопод; другие группы присутствуют в значительно меньшем количестве.

При рассмотрении силурийских отложений Подолии становится ясным, что осадки данного бассейна накапливались постепенно, без перерыва, без резких колебаний земной коры на данном участке. Фауна меняла свой характер постепенно, оставляя общих представителей в соседних горизонтах. Литологически описанный разрез довольно

однообразен, будучи представлен, как выше указывалось, главным образом, известняками и глинистыми сланцами.

По литературным данным ([1, 2]) подольский бассейн не являлся частью какой-либо большой геосинклинали, а формировался в результате регрессии нижне- и верхнесилурийского моря, представляя залив, сначала соединяющийся с североевропейским морем, а затем южноевропейским — богемским и уральским. Влияние европейского и южноевропейского морей сказывается в несомненном близком сходстве всей фауны Подольского бассейна в целом с фауной о. Готланда, Англии и Богемии.

Основной причиной фациального несходства верхнего силура Подолии, с одной стороны, и Кавказа, Урала и Средней Азии, с другой — является отложение подольского верхнего силура в условиях эпиконтинентального моря в противоположность геосинклинальному характеру отложений Кавказа, Урала и Средней Азии.

Центральный научно-исследовательский геолого-разведочный институт.
Ленинград.

Поступило
30 I 1935.

GEOLOGY

ON THE UPPER SILURIAN OF PODOLIA

By O. NIKIFOROVA

(*Communicated by V. A. Obručev, Member of the Academy, 30. I. 1935*)

In the summer of 1934 I was sent to Podolia to study the Upper Silurian deposits and collect the fauna. The most complete study of the fauna in question had been made by Venjukov in his work „The Fauna of the Upper Silurian Deposits of the Government of Podolsk“ ([1]). But all his collections are in Tartu (Dorpat), Esthonia.

The present expedition succeeded in collecting material illustrating the section of the Upper Silurian deposits of Podolia described by Venjukov.

Moreover, new forms of Brachiopoda were found among the fauna collected. The majority of the forms described by Venjukov (the descriptions of Venjukov, similarly to those of the majority of palaeontologists of his time, are based mainly on external characters) was collected in sufficient quantity, thus a study of their internal structure by modern methods is made possible.

The collections after reidentification will be kept in Leningrad in the Central Geological Museum of the Central Scientific Geological and Prospecting Institute.

It should be noted that, in comparing the Upper Silurian deposits of Podolia with those of the Caucasus, the Urals, and Central Asia, common species were found in all the geological sections compared. But at the same time, marked differences are to be observed in the faunal complexes characterizing the individual horizons of the regions mentioned. This is probably due to different conditions of the deposition of sediments in the basins compared.

A short comparison of three fundamental horizons of the Upper Silurian in Podolia, the Caucasus, the Urals, and Central Asia is given below.

In Podolia the lowest horizon of the Upper Silurian faunally characterized was referred by Wenjukow to the Wenlock of England and is represented at base by rather thick non-fossilliferous shales and higher up by coarse-bedded limestones alternating with shales abounding, in their upper parts, in brachiopod and trilobite fauna. This horizon is remarkable for the absence of corals.

In the Caucasus only one faunally characterized section of the Upper Silurian is known [A. Gerasimov and M. Janiševskij (4)]. These authors, who have studied this section, subdivide it into two horizons of the Upper Silurian — a lower and an upper one, the latter resembling the Lower Devonian. The lowest faunally characterized horizon is represented by coarse-bedded limestones with a cephalopod and pelecypod fauna.

In the Urals (eastern slope, sections studied by A. V. Chodalevic) the lower horizons are represented by argillaceous limestones alternating with tuffaceous arenaceo-argillaceous shales. The faunal complex characteristic of these beds consists of brachiopods, gastropods, corals, and stromatoporoids.

In Central Asia (the central arcs) the lower horizons are characterized by finely laminated argillaceous limestones with a brachiopod and coralline fauna and by a thick series of graptolite slates.

In Podolia the middle horizon of the Upper Silurian (Ludlow of England) lithologically differs but little from the lower horizon, being characterized by thin-bedded, sometines argillaceous and nodular limestones alternating with shales. One of the specific characters of the fauna of this horizon is the predominance of corals and gastropods, other groups being only of secondary importance.

In the Caucasus the middle (Ludlow) horizon could not be distinguished for lack of data. Possibly, the upper part of the lower horizon corresponds to the middle horizon.

In the Urals the Ludlow horizon is represented by a series of tuffs, tuffaceous schists and sandstones with thin layers of limestones, breccia-like limestones, and pink-coloured compact limestones with a predominance of brachiopods (*Pentameridae*) and less numerous corals and crinoids.

In Central Asia the Ludlow is characterized by thick and massive limestones with numerous brachiopod banks of *Pentameridae*. The other groups, i. e. corals, pelecypods, and gastropods, are found in considerably smaller quantities.

In Podolia the upper horizon of the Upper Silurian (Ludlow + Downton of England) is lithologically similar to the middle and lower horizons and is represented by coarse-bedded limestones and marly finely laminated limestones with shale interbeds. The fauna of the upper horizon has no such distinctive characters as the two preceding ones. The most abundant are the brachiopods (*Rhynchonellidae*), sometimes there occur considerable quantities of stromatoporoids, tabulates, and crinoids, forming whole layers within the limestones. Besides, gigantic crustaceans and fish remains are sometimes to be found in this horizon, which indicates the sweetening of the water in this basin.

In the Caucasus the upper horizon, as has already been mentioned, resembles faunally the Lower Devonian of Bohemia. It is represent-

ed by dark gray thin-bedded limestones alternating with phyllites and differing from the lower horizon by the presence of a trilobite and brachiopod fauna.

In the Urals the Upper Ludlow is characterized by red breccia-like limestones and tuffaceous schists or conglomerates.

In Central Asia the Ludlow is represented by light gray compact limestones with a brachiopod fauna. The other groups are in much smaller quantities.

Examination of the Silurian deposits of Podolia shows clearly that the sediments of this basin have been accumulating gradually and continually, without abrupt movements of the earth's crust in this region. The fauna changed gradually, leaving common representatives in adjacent horizons. The described section is relatively uniform from the lithological standpoint, being mainly represented, as above indicated, by limestones and shales.

According to A. D. Archangelskij (1) and A. A. Borissiak (2), the Podolian basin did not belong to any great geosyncline, but formed as a result of the regression of the Lower and Upper Silurian seas. It was a bay connected first with the North Eoropean sea and later with the South European sea, i. e. the Bohemian and Uralian seas. One of the results of the influence of the European and South European seas is the close similarity of the fauna of the Podolian basin in general to that of Gotland, England, and Bohemia.

The fundamental cause of the dissimilarity of the facies of the Upper Silurian of Podolia, on the one hand, and the Caucasus, the Urals, and Central Asia, on the other, consists in this that the Upper Silurian of Podolia has been deposited under conditions of an epicontinental sea, as contrasted with the geosynclinal character of the deposits of the Caucasus, the Urals, and Central Asia.

Central Scientific Geological and Prospecting Institute.
Leningrad.

Received
30. I. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] А. Д. Архангельский. Геологическое строение СССР, 1934. [2] А. А. Борисяк. Курс исторической геологии, 1933. [3] Выржиковский. Мат. до зач. та заст. геол. України, VII, Киев, 1931. [4] А. Герасимов и М. Янишевский, Изв. Геол. ком., т. XXXV, № 319, 1916. [5] Красовский. До геології Придністрянщини. Секц. прикл. геол. і грунтознавства, 1928. [6] Ларин и Светозарова. Агр. руды СССР, т. I, ч. II, 1932. [7] Ласкарев, Труды Геол. ком., вып. 77, 1914. [8] Малевский, Изв. Киев. ун-та, № 4-5, 1866. [9] Шмидт, Тр. СПб. о-ва ест., V, 1874. [10] П. Н. Волков. Мат. геол. России, XIX, 1898.

БИОФИЗИКА

С. Ф. ЦЕРЕВИТИНОВ и Л. В. МЕТЛИЦКИЙ

ДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ НА ХРАНЕНИЕ И ДОЗРЕВАНИЕ ПЛОДОВ И ОВОЩЕЙ

(Представлено академиком ВУАН А. В. Леонтовичем 26 IV 1935)

Развитие радиотехники, позволившее в последние годы конструирование ламповых передатчиков для так наз. коротких и ультра-коротких волн обогатило науку новыми фактами в области биологического применения электрической энергии. Резкое биологическое действие, наблюдаемое вблизи таких передатчиков, побудило начать ряд исследований, вначале в области медицины.

В сельском хозяйстве применение электрического поля высокой частоты, образуемого во вторичном контуре ультра-коротко-волновых генераторов, было применено прежде всего для уничтожения вредителей зерна, — долгоносиков и клещей [Хаджин-Колау ([3]), Хидей ([4]), Фролов ([6]) Вишнякова ([5])], повышения всхожести и энергии прорастания семян зарновых, овощных и технических культур, а впоследствии и увеличения урожайности [Фролов, Винюк, Куперман, Шаройко ([6])].

Механизм воздействия поля высокой частоты на биологические объекты является в высокой степени сложным, и хотя ряд эффектов, вызываемых полем, в настоящее время можно считать неоспоримым, теория их еще совсем не установлена. В дополнение к разработанной Друде ([2]) и Дебаем ([1]) и его школой теории действия радиочастот на растворы электролитов и на полярные вещества работы Фролова установили также факт влияния поля на процессы, происходящие в коллоидных системах, причем были найдены условия, которые позволили по желанию ускорить или замедлить один и тот же процесс в зависимости от характеристики поля. Вследствие того, что биологические объекты по своей природе все имеют ту или иную коллоидную структуру, последние факты могут иметь особое значение для объяснения биологического действия поля.

На основании этих предпосылок нами совместно с М. В. Фроловым были предприняты работы по изучению влияния поля на различные культуры плодов и овощей с целью получения двух диаметрально противоположных эффектов, в одном случае удлинение срока хранения огурцов, яблок, груш и винограда, в другом — ускорение созревания зеленых томатов. Полученные результаты в общем подтвердили высказанные выше соображения. Меняя продолжительность облучения, удалось ускорить или замедлить биологические процессы, происходящие в овощах и плодах при хранении.

Для проведения опытов был взят маломощный генератор, собранный по схеме Эзау, на лампе Г-145.

Так как благоприятное действие поля высокой частоты было заметно при первой взятой частоте, около $8 \cdot 10^6$ Герц, то в последующих вариантах менялась лишь продолжительность облучения, с 1 сек. до 3 минут. Во всех опытах мы строго придерживались принятой частоты и прочих равных условий облучения.

На данной стадии исследования мы ограничились хранением плодов непосредственно в лаборатории при неблагоприятных для этого условиях. Это дало возможность заканчивать опыты в более короткий срок. Эф-

фективность действия поля соизмеряли путем сравнения результатов хранения облученных плодов, т. е. подвергнутых действию поля высокой частоты, с необлученными — контролем. В процессе хранения велось наблюдение за качественным состоянием плодов, химическим составом и сохраненностью витамина С.

Огурцы сорта Неросимые, подвергнутые односекундному облучению, в течении первых 3 дней полностью хорошо сохранились, в то время как контрольные сохранились на 50%. На 6-й день облученные огурцы сохранились на 75%, дав 25% увядших и пожелтевших плодов, контрольные же сохранились только на 37.5%, остальные 62.5% приходились на долю заболевших (25%), пожелтевших и увядших (37.5%). Наряду с лучшей сохраняемостью облученные огурцы теряли меньше в весе. Так облученные огурцы за 8 дней хранения потеряли в весе 11.9%, а контрольные за тот же период 15.3%.

С удлинением продолжительности облучения качество огурцов при хранении ухудшалось. Облучение в течение одной минуты и выше способствовало впоследствии более быстрому пожелтению огурцов.

Аналогичные результаты были получены при хранении яблок и груш (см. табл. 1).

Таблица 1 — Table 1

Результаты хранения яблок и груш (в %)
Results of Storage of Apples and Pears (percentages)

	Продолжительность облучения Time of irradiation	Яблоки сорта Антоновка. Срок хранения 30 дней. Antonovka apples. Period of storage 30 days			Груши сорта Бер-Александр. Срок хранения 25 дней. Pears of variety Beurré-Alexandre. Storage period 25 days		
		Хорошо сохран. Well kept	Увядших Wilted	Абсол. порча Damaged	Хорошо сохран. Well kept	Перезревшие Overripe	Абсол. порча Damaged
1	1 sec.	73	—	27	45	22	33
2	5 „	40	6.7	53.3	25	25	50
3	15 „	48.8	2	49.2	30	20	50
4	30 „	48	—	52	10	60	30
5	1 min.	36	—	54	20	40	40
6	1.5 „	47.4	—	42.6	40	20	40
7	Control	—	35	65	10	50	40

Яблоки, облученные в течении 1 сек., за 30 дней хранения дали 73% хорошо сохранившихся плодов, в то время как в контроле все плоды увяли и испортились. Количество хорошо сохранившихся облученных в течение 1 сек. груш к концу хранения составляет 45% против 10% в контроле.

Особо благоприятное действие высокой частоты было замечено на винограде (см. табл. 2), взятом в зеленой степени зрелости.

Однако, в отличие от предыдущих культур, наилучшей экспозицией облучения оказалось не одна секунда, а одна минута. Виноград, облученный в течение 1 мин., к концу хранения дал в 3.5 раза меньше перезревших ягод, чем облученный в течение 1 сек., и в 10 раз меньше по сравнению с контролем. Различное действие одной и той же дозы облучения на различных культурах нашло себе подтверждение в последующих опытах (например с мандаринами).

Таблица 2—Table 2

Результаты хранения винограда (в %)
Results of Storage of Grape (percentages)

№№	Продолжительность облучения Time of irradiation	Качественное состояние винограда сорта Шабаш. Срок хранения 23 дня Condition of grape, variety „Shabash". Storage period 23 days			
		Зеленого винограда Green grape	Созревшего Ripe	Перезревшего Overripe	Абсолютн. порчи Damaged
1	1 sec	15.8	51.9	18	6.2
2	5 „	8.5	61.1	25.9	4.5
3	15 „	12.0	78.9	—	9.1
4	30 „	11.2	56.7	24.8	7.3
5	1 min.	31.4	56.2	4.9	5.2
6	1.5 „	23.3	63.8	2.2	3.7
7	Control	—	41.1	52	6.8

Причины лучшей сохранности облученных плодов следует искать прежде всего в различной интенсивности протекающих при хранении биохимических процессов (см. табл. 3).

Таблица 3—Table 3

Изменение в химическом составе груш Бер-Александр за 25-дневное хранение (в %)
Changes in the Chemical Composition of Pears „Beurré Alexandre" during 25 Days of Storage

№№	Объекты исследования Object of investigation	Воды Waters	Общие сахара Sugars		Кислотн. на яблочн. Acidity		PH сока PH of ice
			На сырое Wet	На абсол. сухое Dry	На сырое Wet	На абсол. сухое Dry	
1	Исходн. анализ Analysis	83.81	13.42	82.81	0.14	0.865	4.9
2	Облучение в течение 1 сек. . . Irradiation during 1 sec.	83.71	13.42	82.38	0.12	0.614	3.9
3	Облучение 1 мин. Irradiation during 1 minute	84.28	11.35	72.29	0.10	0.637	4.25
4	Контроль . . . Control	83.64	11.85	72.43	0.10	0.611	4.06

Потери питательных веществ при хранении у огурцов, яблок, груш, облученных в течение 1 сек., и винограда, облученного в течение 1 мин. были во всех случаях значительно меньше, чем у контрольных, что указывает на замедление биохимических процессов, происходящее в облученных плодах при хранении.

С замедлением интенсивности протекающих при хранении биохимических процессов, а тем самым, повидимому, и деятельности окислительных ферментов, можно было ожидать и большего сохранения в плодах витамина С.

Количественное содержание витамина С в плодах нами определялось химическим способом по методу Тильманса (см. табл. 4).

Таблица 4—Table 4

Изменения в содержании витамина С в плодах при хранении
Changes in the Content of Vitamin C in Fruits during Storage

№№	Объекты исследования Object under investigation	Яблоки Розмарин. 56 дней Apples „Rosemarine". 56 days	Груши Бер-Александр. 25 дн. Pears „Beurré Alexandre" 25 days	Виноград Шабаш 17 дней Grape „Shabash" 17 days	Мандарины Унши 28 дней Mandarins „Unshiu" 28 days
1	Исходный анализ . . Analysis	10	8	18	37
2	Облучение 1 сек. . . Irradiation during 1 sec.	9	8	11	40
3	Облучение 1 мин. . . Irradiation during 1 min.	7	7	18	41
4	Контроль . . . . . Control	7	6	10	35

Результаты даются в редуцирующих единицах, определявшихся количеством кубиков миллинормального раствора краски (установленного по соли Мора), пошедшее на титрование 10 кубиков сока испытуемого вещества.

Следует подчеркнуть, что во всех случаях наибольшее сохранение витамина С было достигнуто при тех же экспозициях облучения, обеспечивших и лучшую сохранность плодов в целом.

Обращает на себя внимание нарастание витамина С в плодах мандарина, при хранении повторяющееся в 4 поставленных опытах.

Таблица 5—Table 5

Результаты дозревания зеленых томатов Спаркс Орлиана (в %)
The Results of Ripening of Green Tomatoes „Sparks Orliana" (percentages)

№№	Продолжительность облучения Duration of irradiation	Состояние томатов после 14-дневного хранения The condition of tomatoes after 14 days of storage					
		Ближевых Flesh-coloured	Бурых Brown	Розовых Pink	Красных Red	Технич. брак Culls	Абсол. порча Damaged
1	1 sec	12.5	25	12.5	50	—	12.5
2	5 „	25	25	—	50	—	12.5
3	30 „	25	12.5	37.5	25	25	12.5
4	1 min.	—	—	12.5	87.5	12.5	—
5	3 „ . . .	12.5	37.5	12.5	37.5	12.5	—
6	control	12.5	25	12.5	50	12.5	25

По результатам опытов с томатами (см. табл. 5) вполне вероятным представляется возможность применения поля высокой частоты и для ускорения процесса искусственного дозревания плодов. Зеленые томаты, подвергнутые облучению в течение одной минуты, на 14-й день дозрели полностью, в то время как необлученные созрели на 62%, причем в первом случае окраска плодов происходила более равномерно и с меньшим процентом порчи.

Результаты одногодичного исследования не позволяют построить на их основе каких-либо окончательных выводов. Однако разнообразие культур, подвергнутых исследованию, а равно и результаты с семенами зерновых, огородных и технических культур исключают возможность случайности результата и указывают на электрическое поле высокой частоты как на новый фактор, могущий иметь в дальнейшем большое значение в различных областях сельского хозяйства.

Московский торгово-товароведный институт
Центросоюза.

Поступило
26 IV 1935.

BIOPHYSICS

THE EFFECT OF AN ELECTRIC FIELD OF HIGH FREQUENCY ON KEEPING QUALITIES OF FRUITS AND VEGETABLES

By S. F. CEREVITINOV and L. V. METLICKIJ

(*Communicated by A. V. Leontovič, Member of the Ukrainian Academy, 26. IV. 1935*)

SUMMARY

The effect of an electric field of high frequency, formed in the secondary circuit of ultra-short valve generators, on various objects of biological origin, is a province in which a series of investigations have been made lately.

In collaboration with M. B. Frolov, we undertook some experiments in connection with the study of the effect of a field of high frequency on various fruit and vegetable crops with a view of obtaining two diametrically opposite results: in one case, the lengthening of the storage period of cucumbers, apples, pears, and grapes; in the other case, the acceleration of the maturing process of green tomatoes.

The tests were made with a low-powered generator, assembled according to Ezau, with a lamp Г-145 of high frequency of about $8 \cdot 10^6$ Hertz; the duration of irradiation was from one second to three minutes. By changing the duration of irradiation we were able to accelerate and retard the biological processes taking place in fruits and vegetables in storage.

Cucumbers, apples, and pears subjected to the action of a field of high frequency for one second kept considerably better than the control crops (see Tables 1, 2; pp. 589 and 590). Besides less deterioration, the fruits subjected to the action of a field of high frequency lost less nutritive matter and vitamin C (see Tables 3 and 4, pp. 590 and 591).

The irradiation of green tomatoes during one minute accelerated their maturing (see Table 5, p. 591).

No definite conclusions can be drawn on the basis of one year's investigations. However, the variety of crops under investigation, as well as the results obtained in the tests with seeds of grain, vegetable, and technical crops, exclude the possibility of an accidental result and show that an electric field of high frequency is a new factor which may prove of great importance in the various branches of agriculture.

Received
26. IV. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Дебай. Полярные молекулы, 1930; Phys. Ztg., 1928, 4. [2] Drude, Lehrbuch d. Optik. [3] Хаджин-Колау, Journ. N. Entom. Soc., 1931, p. 145. [4] Hidley, Journ. N. Entom. Soc., 1929, № 1. [5] Вишнякова, Электрофикация сельского хозяйства, 1934, № 5. [6] Электрофикация сельского хозяйства, 1935, № 1.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

А. В. ПОПЦОВ

ВТОРИЧНЫЙ ПОКОЙ У СЕМЯН КРЫМ-САГЫЗА

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 6 V 1935*)

Явление вторичного, или как иногда называют — индуцированного покоя семян привлекло внимание сравнительно не так давно. Сущность явления заключается в том, что под влиянием тех или иных воздействий физического или химического порядка семена, вышедшие уже из периода покоя (послеуборочного дозревания) или даже не имеющие такового в сколько-нибудь заметной степени, впадают в состояние оцепенения, отказываясь прорастать в условиях проращивания, при которых они обычно хорошо прорастают.

Глубина явления может быть самой разнообразной, покой может быть очень глубоким, из которого семена только медленно и постепенно выходят, либо выражаться в той или иной степени торможения, запаздывания прорастания.

Кид и Вест ([4]) вызывали глубокий вторичный покой у семян белой горчицы, воздействуя на них (в набухшем состоянии) то или иное время обогащенным углекислотой воздухом или смесью CO_2 и O_2 в определенном сочетании. Семена после этого медленно и с трудом выходили из оцепенения, растягивая прорастание на целый год, тогда как обычно горчица прорастает очень дружно и быстро — в 2—3 дня.

Дэвис ([2]) обнаружил это явление у семян *Ambrosia trifida*, прошедших послеуборочное дозревание (в условиях стратификации при +5° С), при проращивании их при 30° в условиях затрудненного доступа кислорода (но не полного его отсутствия). В работах того же автора ([3]) семена *Xanthium*, вовсе не имеющие периода покоя, впадали в состояние вторичного покоя при выдерживании в течение 2—$2^1/_2$ месяцев при 30° при искусственном затруднении доступа кислорода к зародышу. В том и другом случае семена после этого должны были пройти период покоя (лучше при понижении температуры), чтобы способность к прорастанию возвратилась.

Сходного порядка результаты получались в опытах Крокера и Дэвиса (1) после обработки семян *Alisma Plantago* растворами $CuSO_4$.

Часты случаи, когда у светолюбивых семян темнота вызывает неспособность к дальнейшему прорастанию даже и при возобновлении освещения. У темнолюбов такое же влияние иногда оказывает свет.

Нами показано (5), что семена табака и махорки, хранившиеся в течение 20 месяцев над крепкой H_2SO_4 или сухим NaOH, т. е. в условиях сильного иссушения, прорастали после этого очень замедленно и неполно. Влияние иссушения оказалось сильнее на свежесобранных семенах.

Перечисленые случаи вторичного покоя, воздействия их вызвавшие, разнообразны, как разнообразны, по всей вероятности, внутренние причины, обусловившие покой под влиянием этих воздействий.

Прежде чем излагать результаты опытов по интересующему нас явлению у семян крым-сагыза, *Taraxacum megalorhizon* (Forsk) Hand.-Maz., одного из наших недавно открытых корневых каучуконосов, необходимо вкратце осветить особенности его прорастания и, в частности, отметить зависимость процесса от температуры.

Опыты показывают, что оптимальной температурой, в смысле полноты и дружности прорастания, служит температура 18—20° С.

Свежесобранные семена при данной температуре по характеру своего прорастания мало чем отличаются от вылежавшихся и, казалось бы, на основании этого, можно считать, что период послеуборочного дозревания у них отсутствует, поскольку дружность и полнота всхожести в первое же время после сбора им присуща.

Это состояние обнаруживается, однако, по реакции семян на температуры, отклоняющиеся от оптимума: свежесобранные семена имеют суженную зону прорастания. Так, например, семена сбора 1933 г. через 1—1.5 месяца после сбора прорастали при температуре 25° всего на 13% и те же семена через 10 месяцев дали при той же температуре — 80%.

То же можно наблюдать, хотя и в менее резкой форме и по отношению к пониженным температурам.

Однако, наиболее отчетливо обнаруживается разница между свежесобранными и лежалыми семенами по отношению к тем воздействиям, которые вызывают явление вторичного покоя.

Вторичный покой у семян крым-сагыза может быть вызван применением как высокой (30°), так и низкой (+0 +1°) температур, как у свежесобранных, так и у лежалых семян, но длительность воздействий, необходимая, чтобы вызвать покой, глубина и полнота самого покоя — в обоих случаях различны.

В наших опытах свежесобранные семена при проращивании их при 30° давали 1% проросших (за 10 дней), а будучи перенесены после этого в температуру 15°, т. е. близкую к оптимальной, дали еще 8% за 15 дней. В течение дальнейших 30 дней не появилось ни одного проростка, т. е. наступило явление вторичного покоя, и семена оказались неспособными к прорастанию и в оптимальных условиях (контроль при 15° показал 83% проросших за 10 дней).

Даже температура 25° оказывает на свежесобранные семена сходное действие: за 10 дней проросло 13%, при перенесении в температуру 15° появилось еще 8%, а затем, так же как и при воздействии 30°, в течение дальнейших 30 дней проросших не было.

При проращивании при 8—10° за 20 дней имелось 52%, а при 5°—26%. В последующие 20 дней прорастания не было.

Переставленные в температуру 15° семена в течение дальнейших 20 дней не дали ни одного проростка.

Не дало результатов и высушивание семян, так как при возобновлении проращивания при 15° вновь не обнаружено ни одного проростка. Таким образом, для свежесобранных семян даже температура в 5—10° уже оказывается для части семян достаточной, чтобы погрузить их в состояние вторичного покоя.

Сходные результаты давало выдерживание семян в набухшем состоянии при температуре +0°; через 6 дней выдерживания всхожесть в оптимальных условиях была 43%, через 25 дней — 39%.

У семян того же образца, но через месяц после начала описанных выше опытов, мы пытались учесть продолжительность воздействия температуры 30°, необходимой, чтобы вызвать вторичный покой.

При выдерживании при 30° в течение 2 дней последующая всхожесть за длительный период (при 15°) была 78%, при 4 днях 64%, при 6 днях 33%, при 10 днях 12%, при 14 днях 10%, при 35 днях 8%, контрольная всхожесть 83%.

В варианте 14 дней выдерживания при 30°, наряду с прямой перестановкой чашек с семенами в температуру 15°, семена предварительно были подсушены до воздушно-сухого состояния.

Этот прием оказался весьма действительным и всхожесть при 15° достигла 75% вместо 10% без высушивания. Нужно отметить, что высушивание, примененное после того, как семена закончили свое прорастание при 15° (после выдерживания разные сроки при 30°) и дали указанные выше результаты, оказало значительно меньшее действие: в вариантах 2- и 4-дневного выдерживания после высушивания прорастания не было, в варианте 6 дней прибавилось 7.5%, в варианте 10 дней — 19.5%, при 14 днях — 27.5%, т. е. высушивание в этом случае было как-будто бы тем более благоприятным, чем дольше был первоначальный срок выдерживания семян при 30°.

На самом деле, это скорее объясняется тем, что (помимо меньшего количества семян, впавших в состояние покоя при малых сроках выдерживания семян при 30°) опыт был начат одновременно и чем меньше был срок выдерживания при 30°, тем дольше семена до высушивания находились при 15°.

Температура 30°, при которой семена крым-сагыза прорастают в ничтожных количествах и которая при известном сроке выдерживания при ней семян вызывает у них явление вторичного покоя — не задерживает роста зародыша: достаточно предварительно довести семена хотя бы до стадии наклевывания, чтобы дальнейший рост при 30° шел совершенно беспрепятственно.

Описанные выше опыты были повторены нами с тем же образцом семян крым-сагыза по истечении 11—12 месяцев после сбора. Результаты оказались существенно иными. О характере прорастания их при 25° мы уже говорили выше. Всхожесть при 15 и 20° была около 85%, т. е. за год хранения она полностью (как и энергия прорастания) сохранилась. При 30° семена попрежнему не прорастали, давая всего 2—4% (нужно отметить, что образцы семян крым-сагыза разного происхождения, особенно с культурных плантаций, ведут себя в этом отношении по-разному).

Однако вызвать этой температурой вторичный покой было значительно труднее: даже после 20 дней выдерживания при 30° мы имели всего 7—8% семян, впавших в покой. Прорастание после действия 30° было все же растянутым и неровным.

Более действительным оказалось выдерживание семян в набухшем состоянии при температуре +0 +1°. Через 10 дней выдерживания всхожесть была: 80.8%, контроль 91.5%; через 20 дней выдерживания — 50.0% и через 34 дня — 10.6%. В этом отношении и вылежавшиеся семена ведут себя примерно так же, как и свеже-собранные.

В явлении вторичного покоя у семян крым-сагыза наиболее интересным оказывается то, что температурные воздействия прямо противоположны, т. е. высокая и низкая температуры производят по существу один и тот же эффект, вводя семена в состояние покоя. Подобных случаев, насколько нам известно, в литературе не описано, и к тому же низкая температура, в форме нами применявшейся, всегда выступает в роли фактора, способствующего или даже обусловливающего выход семян из состояния покоя (стратификация).

Работа нами не закончена, мы не достаточно еще выяснили все особенности явления, но и теперь оно, повидимому, может рассматриваться как известного рода приспособление у семян крым-сагыза, способствующее более рассеянному и неодновременному их прорастанию во времени в природной обстановке.

В культурных же условиях, как при определении сроков посева, предпосевной обработки семян, так и при определении их всхожести в лаборатории эту их особенность мы всегда должны учитывать.

Контрольно-семенная лаборатория
Института каучука и гуттаперчи.

Поступило
6 V 1935.

PLANT PHYSIOLOGY

NOTE ON SECONDARY DORMANCY OF *TARAXACUM MEGALORHIZON* SEEDS

By A. V. POPCOV

(*Communicated by A. A. Richter, Member of the Academy, 6. V. 1935*)

The seeds of *Taraxacum megalorhizon* — one of the recently discovered rubber plants of the Soviet Union — have the property of falling into a state of secondary dormancy, if exposed to the influence of a sufficiently high (30° C) or low (+0 +1° C) temperature. This state may be described as follows: at 30 or 0—1° C seeds seasoned under conditions of swelling cease to germinate, even if afterwards placed in a temperature optimum (15—20°) for their germination.

This is particularly the case with seeds newly collected. Under the influence of a temperature of 25 or 30° C such seeds (except 2 to 5 p. c.) fall into a deep secondary dormancy. Lower temperatures are less effective. The effect of 30° C on seeds previously collected is not so strong, but a temperature of +0 +1° produces in them the same effect as in seeds newly collected. Thus, a temperature of 30° C stops the germination irrespectively of whether it is followed by a state of secondary dormancy or not. However, germination is stopped at 30° C only in the case of seeds

that have not yet started germinating. On the other hand, seeds that have started germinating continue to germinate in a quite normal way.

The susceptibility of free-growing *Taraxacum megalorhizon* seeds to secondary dormancy may be regarded as a biologic adaptation of these plants for securing a more extended germination under natural conditions.

Institute of Rubber
and Gutta-Percha.

Received
6. V. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] W. Crocker, Amer. Journ. Bot., 1916. [2] W. Davis, Amer. Journ. Bot., XVII, 1930. [3] W. Davis, Amer. Journ. Bot., XVII, 1930. [4] Kidd and West, Annals of Botany, XXXI, 1917. [5] А. Поцов, Труды ВИТП, вып. 93, 1933.

ЗООЛОГИЯ

Т. С. РАСС

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В СТРОЕНИИ ИКРИНОК И ЛИЧИНОК РЫБ В СЕВЕРНЫХ ВОДАХ

(Представлено академиком С. А. Зерновым 19 I 1935)

В ряду исследований размножения и развития рыб, проведенных автором и его сотрудниками за последние годы, удалось исследовать строение икринок (яиц) и личинок нескольких субарктических и арктических форм.

В частности, впервые получены и описаны икринки и личинки арктических тресковых — сайки [*Boreogadus saida* Lep. ([7]) и наваги *Eleginus navaga* Koehlr. ([3])].

Сопоставляя эти материалы с данными о стадиях развития рыб в Немецком и Норвежском морях, удается подметить закономерности, имеющие общий характер.

Оказалось, что величина икринок и пигментация эмбрионов и личинок изменяются закономерным образом от бореальных видов к арктическим.

Размеры пелагических икринок у арктических видов обычно более крупны, чем у родственных бореальных.

У видов рода *Gadus*, включая *Boreogadus* и *Eleginus* икринки распадаются по размерам на следующие группы: 1) 1.0—1—3 мм: *G. esmarki*, *luscus*, *virens*, *merlangus*, 2) 1.2—1.5 мм: *G. callarias*, *aeglefinus* и 3) 1.5—1.9 мм: *G. saida*, *navaga*.*

Распределение районов нереста перечисленных видов соответствует этой группировке.

Районы нереста группы *G. esmarki*, *luscus*, *virens*, *merlangus* не простираются к северу далее полярного круга, районы нереста *G. callarias*

* Размеры икринок всюду даны по (3, 5, 6, 7).

и *G. aeglefinus* захватывают и мурманский берег, районы нереста *G. saida* и *G. navaga* не заходят на юг далее зимней границы льдов.

Очевидно, что распределение икринок по размерам довольно хорошо соответствует генезису видов: виды с наиболее мелкими икринками являются наиболее теплолюбивыми, виды с наиболее крупными икринками являются чисто арктическими формами. Икринки других видов, в общем, также следуют этой закономерности, хотя существует и несколько исключений.

Располагая по размерам икринки видов сем. Gadidae с жировой каплей, получаем следующий ряд: 1) 0.7—1.0 мм: *Onos* и *Raniceps*, 2) 1.0—1.1 мм: *Merluccius* и *Molva*, 3) 1.3—1.5 мм: *Brosmius*.

Этот ряд, в общем, соответствует распространению перечисленных видов: *Onos* и *Raniceps* распространены к северу до Финмаркена *(Raniceps* — до Trondhjem-fjord), *Molva* заходит до Мурмана, *Brosmius* является постоянным обитателем западного Мурмана. *Merluccius* является в данном случае исключением из закономерности, охватывающей все остальные виды этой группы.

Та же закономерность имеет место для видов сем. *Pleuronectidae*.

В группе *Hippoglossinae* наблюдается следующий ряд: размеры икринок — 2.1—3.7 мм: *Hippoglossoides (Drepanopsetta)*, 3.0—4.3 мм: *Hippoglossus*, 4—4.5 мм: *Reinhardtius (Platysomatichthys)*.

Распространение *Hippoglossoides* и *Hippoglossus* сходно: оба вида распространены от Шпицбергена до западных берегов Европы (Кильская бухта), *Hippoglossoides* несколько более, чем *Hippoglossus*, придерживается более мелких прогретых районов, доходя до Зунда. *Reinhardtius* является высоко арктической формой, не встречающейся южнее Бергена.

В группе *Pleuronectinae* по размерам икринок наблюдается ряд: 0.7—1.1 мм: *Lim. limanda*, *Pl. flesus*; 1.1—1.5 мм: *Pl. (Glyptocephalus) cynoglossus*, *Pl. (Microstomus) microcephalus*, 1.7—2.2 мм: *Pl. platessa*.

Большинство этих форм имеет широкое распространение, от Бискайского залива до Белого моря. Более теплолюбивыми являются *Limanda*, *Pl. cynoglossus* и *Pl. microcephalus*. *Pl. platessa*, имеющая наиболее крупные икринки, является формой, распространенной и в более холодных водах, в частности, в Белом море. *Pl. flesus*, имеющая очень малые икринки и также распространенная в холодных водах, является исключением из подмеченной закономерности. Повидимому, эта же закономерность имеет место и у форм с демерсальными (донными) икринками (яйцами).

Так, в группе *Blenniiformes* у *Blennius ocellaris* (распространен от Средиземного моря до юго-западных берегов Англии) икринки имеют 1.12—1.2 мм в диаметре, у *Bl. pholis* (от Средиземного моря до юго-западной Норвегии) — 1.4—1.6 мм; у *Bl. gattorugine* (от Средиземного моря до северной Англии) —1.6 мм; у *Chirolophis galerita* (Walb.), (от Английского канала до западного Мурмана) —2.3—2.9 мм; в группе *Cyclopteriformes*, икринки у *Liparis montagui* Don. (распространен от северо-западной Франции до Варангер-фьорда) имеют размеры 1.03—1.19 мм, у *L. liparis* L. (от северо-западной Франции до Шпицбергена и до сибирских морей, где, повидимому, представлен особой формой) — 1.35—1.67 мм; у *Careproctus reinhardti* (от южной Норвегии до Шпицбергена и Гренландии) — до 4.1 мм.

Размеры этой заметки не позволяют привести более подробного обзора примеров, иллюстрирующих широкое распространение подмеченной закономерности.

Так, она имеет место также у *Gobiiformes, Scleroparei, Malacopterygii* и, вероятно, является всеобщей.*

Из рассмотренного очевидно, что в подавляющем большинстве случаев виды, распространенные в северных водах, имеют более крупные икринки, чем родственные формы из более теплых вод. Это можно выразить в виде следующего правила: в рядах родственных видов размеры икринок (яиц) обычно тем крупнее, чем севернее расположены районы обитания видов. Противоречащие этому правилу исключения *(Merluccius, Pl. flesus)* единичны, и оно имеет полную силу для подавляющего большинства форм. Закономерность увеличения размеров икринок у более северных форм тем более замечательна, что она не стоит в связи с размерами тела: напр., треска величиной 70—100 см имеет икринки размером 1.2—1.6 мм, тогда как навага и сайка, не превышающие 30—35 см, имеют икринки от 1.5 до 1.9 мм; палтус *(Hippoglossus)* размерами до 4.7 м имеет икринки от 3 до 4.3 мм, — а черный палтус *(Reinhardtius)*, не превышающий 1 м, имеет икринки от 4 до 4.5 мм и т. д.

Соответственно размерам икринок, личинки у северных форм обычно крупнее, чем у более южных.

В ряду *Gadus* (включая *Boreogadus* и *Eleginus)* у видов *Gadus esmarki, luscus, virens, merlangus* (размеры икринок 1.0—1.3 мм) только что выклюнувшиеся личинки имеют в длину 3—3.8 мм,** у видов *G. callarias* и *aeglefinus* (диаметры икринок 1.2—1.6 мм) — приблизительно 4 мм, у видов *G. (Eleginus) navaga* и *G. (Boreogadus) saida* — свыше 4.3 мм.

У тресковых с икринками, содержащими жировую каплю: у *Onos* и *Raniceps* (размеры икринок 0.7—1.0 мм) только что выклюнувшиеся личинки имеют в длину 2.2—2.9 мм, у *Molva* и *Merluccius* (размеры икринок 1.0—1.1 мм) — 3.0—3.2 мм, у *Brosmius* (диаметр икринок 1.3—1.5 мм) — 4 мм.

У видов сем. *Liparidae* (демерсальные икринки) наблюдается следующий ряд: у *Liparis montagui* (диаметр икринок 1.03—1.19 мм) личинки имеют в длину 3.3—3.8 мм, у *L. liparis* (размеры икринок 1.35—1.67 мм) — 5.4 мм, у *Careproctus* (диаметр икринок до 4.1 мм) только что выклюнувшиеся личинки имеют длину до 16 мм.

Приведенные примеры достаточно ярко характеризуют зависимость между величиной икринок и размерами только что выклюнувшихся личинок.

Кроме закономерных различий в размерах икринок и личинок арктических и бореальных форм, наблюдаются также различия в строении, в частности — в пигментации эмбрионов и личинок.

Пигментировка у эмбрионов арктических форм обычно наступает на более поздней стадии развития, чем у эмбрионов родственных бореальных форм.

* В опресненных районах икринки у многих форм обычно несколько крупнее, чем в более соленых водах. Например, икринки трески имеют в Немецком море 1.16—1.60 мм в диаметре, в западной части Балтийского моря — 1.2—1.67 мм, в средней и восточной — 1.38—1.94 мм. Икринки *Limanda limanda* соответственно имеют размеры: в Немецком море 0.66—0.98 мм, в западной части Балтийского моря — 0.78—1.05 мм и в средней его части — 0.97—1.20 мм. Икринки *Pl. flesus* в Немецком море имеют размеры 0.82—1.13 мм, в западной части Балтийского моря 0.95—1.27 мм, в средней части — 1.11—1.35 мм и в восточной части — 1.23—1.43 мм. Эта закономерность, наблюдающаяся также у ряда ракообразных (*Palaemonetes varians* и др.), повидимому, независима от описываемой нами связи размеров яиц с географическим положением (температурными условиями) ареалов различных видов.

** Размеры личинок вокруг даны по (1, 3, 9).

Так, у эмбрионов арктических тресковых *Gadus (Boreogadus) saida* и *G. (Eleginus) navaga* пигмент появляется только у эмбриона с хорошо развитым, отделившимся от желтка хвостом ([3, 7]), в конце III стадии развития по терминологии автора ([8]), а у эмбрионов борео-арктических *G. callarias* и *G. aeglefinus* — уже на стадии зародышевой полоски (II стадия по терминологии автора). Эта закономерность, повидимому, имеет общий характер.

Личинки и мальки в более холодных водах обычно слабее пигментированы, чем у тех же видов в более теплых районах. Так, у личинок мурманской трески часто отсутствуют крайняя задняя полоска пигмента и преанальный вентральный пигмент, развитые, как правило, у личинок норвежской трески. У личинки *G. saida* из восточной части Баренцова моря часто не развиты задние полоски пигмента, которые хорошо выражены у личинки *G. saida* из вод Исландии ([10, 12]). То же явление, повидимому, имеет место и для ряда других арктических форм.

Бóльшие размеры яиц у видов с более северным ареалом распространения описаны для некоторых водных беспозвоночных (*Scalpellum*) ([2]). Повидимому, они обусловлены бóльшим количеством желтка в яйцах северных видов, позволяющим удлинить период эмбрионального развития.

Подмеченное мною увеличение размеров икринок у рыб по мере продвижения к северу значительно облегчает исследование развития рыб. Эта закономерность позволяет приблизительно ориентироваться в собираемом материале, привлекая данные географического распространения изучаемых видов.

Исходя из подмеченных закономерностей, можно попытаться до известной степени предугадать строение икринок у арктических форм, стадии развития которых пока неизвестны. Так, можно предположить, что водящиеся вдоль берегов Сибири арктические тресочки рода *Arctogadus* могут иметь икринки диаметром около 2 мм, с поздно пигментирующимся эмбрионом. Неизвестные до сих пор икринки полярной камбалы, *Pleuronectes glacialis* Pall., вероятно, также характеризуются поздним появлением пигмента у эмбрионов.

Всесоюзный институт морского рыбного хозяйства
и океанографии. Москва.

Поступило
19 I 1935.

ZOOLOGIE

EINIGE GESETZMÄSSIGKEITEN IN BAU UND ENTWICKELUNG VON FISCHEIERN UND LARVEN IN NÖRDLICHEN GEWÄSSERN

Von T. S. RASS

(*Vorgelegt von S. A. Zernov, Mitglied der Akademie, d. 19. I. 1935*)

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit enthält eine Reihe von Angaben über Grösse und Pigmentierung der Eier und Larven von borealen, subarktischen und arktischen Fischarten, die zu verschiedenen systematischen Gruppen

(Gadidae, Pleuronectidae, Blenniidae, Liparidae) gehören. Die untersuchten Befunde geben dem Verfasser die Möglichkeit folgende Gesetzmässigkeiten aufzustellen.

1. Die Eiergrössen in Reihen von verwandten Fischarten nehmen in der Regel zu mit der Breite des entsprechenden Verbreitungsgebietes.

2. Die Grössen der eben ausgeschlüpften Larven stimmen in Reihen verwandter Arten mit den Eigrössen überein.

3. Die Pigmentierung bei Embryonen tritt gewöhnlich bei den arktischen Formen in einem etwas späteren Entwicklungsstadim als bei den borealen auf.

4. Bei Fischlarven kälterer Gewässer ist die Pigmentierung gewöhnlich weniger ausgeprägt, als bei denjenigen (derselben Fischarten) aus etwas wärmeren Gebieten.

Institut für Seefischerei und Ozeanographie.
Moskau

Eingegangen
d. 19. I. 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] E. Ehrenbaum. Eier u. Larven von Fischen. Nordisch. Plankton, IV, X Kiel u. Leipz., 1927. [2] R. Hesse. Tiergeographie auf ökologischer Grundlage. Jena 1924. [3] Н. Халдинова. Наблюдения над нерестом, икринками и личинками беломорской наваги (печат.). [4] Н. Книпович. Определитель рыб морей Баренцова, Белого и Карского, М., 1926. [5] H. Kyle u. E. Ehrenbaum. Pisces, Allgemeiner Teil. Tierwelt d. Nord- u. Ostsee, Teil XII, 1926. [6] M. Lebour, J. Mar. Biol. Ass., XIV, 1927. [7] Т. Нерцева. Определитель пелагических икринок рыб Баренцова моря (печат.). [8] Т. Расс. Инструкции по сбору и технике количественной обработки икринок и мальков морских рыб. Инстр. Гос. океаногр. инст., 1933. [9] Т. Расс. Определите́ль личинок и мальков рыб Баренцова моря (рукопись). [10] Th. Rass. Spawning, Eggs and Fry of the Food-Fishes of the Barentz Sea, J. du Cons. (печат.). [11] В. Солдатов, Тр. Плов. морск. научн. инст., вып. 3, 1923. [12] J. Schmidt, Medd. Komm. Havunders., Fiskery, Bd. I, № 4, 1905; Bd. II, № 2, 1906. [13] J. Schmidt, Rapp. et Procès-Verbaux, X, 1909.

Поправка. В статье академика ВУАН М. Кравчука, помещенной в Докладах Академии Наук СССР (апрель 1935 г., том II, № 2), на стр. 90, стк. 13 сверху, вместо $+\sqrt[1]{\frac{\beta}{\beta_1}\cdot\left|\frac{m_0 m_1}{m_1 m_2}\right|}$ следует $+\sqrt[1]{\frac{B}{B_1}\left|\frac{m_0 m_1}{m_1 m_2}\right|}$, на стр. 91, стк. 15 сверху, вместо $\frac{}{2\left(\frac{1}{\sigma_1}+\frac{1}{\sigma_2}+\ldots+\frac{1}{\sigma_{n-1}}\right)}$ следует $-\frac{}{2\left(\frac{1}{\sigma_1}+\frac{1}{\sigma_2}+\ldots+\frac{1}{\sigma_{n-1}}\right)}$, на стр. 91, стк. 3 снизу, после слова „что“ следует: „при условии определенности проблемы моментов для функции p“.

Errata. Dans la note de M. Kravčuk (Krawtchouk), membre de l'Académie des Sciences de l'Ukraine (Avril 1935, vol. II, № 2, p. 3, l. 3 du bas) après le mot „alors“ sont à ajouter les mots: „le problème des moments étant déterminé pour la fonction p“.

НОВЫЕ ИЗДАНИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

МАТЕМАТИКА, АСТРОНОМИЯ, ФИЗИКА

Бюллетень Комиссии по исследованию Солнца. XII. *Д. И. Еропкин, В. Н. Кондратьев* и *А. В. Яковлева.* Спектр поглощения земной атмосферы. V. 1935. 23 стр. Ц. 1 р.

Бюллетень Комиссии по исследованию Солнца. XIII. *Б. П. Герасимович* и *Е. Я. Щербакова.* Условия наблюдения в СССР солнечного затмения 19 июня 1936 г. Ц. 75 к.

Крылов, А. Н. акад. **Ньютонова теория астрономической рефракции** (Институт истории науки и техники). 1935. 69 стр. (2 фиг.). Ц. 3 р.

Лурье, С. Я. **Теория бесконечно-малых в учении древних атомистов** (Труды Института истории науки и техники. Серия II. Вып. 5). 1935. 200 стр. Ц. 7 р.

Чаплыгин, С. А. акад. **Полное собрание сочинений.** Том III. 1935. 339 стр. С 95 фиг. Ц. 14 р. 50 к.

Мусхелишвили, Н. И. **Некоторые основные задачи математической теории упругости.** С предисловием акад. *А. Н. Крылова.* Второе переработанное и дополненное издание. 1935. 453 стр. (50 фиг.). Ц. 15 р.

Труды Всесоюзной конференции по изучению стратосферы (31 марта—6 апреля 1934 года). 1935. XXIV + 927 стр. + 19 табл. Ц. 30 р.

ГЕОЛОГИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ, ПОЧВОВЕДЕНИЕ

Мушкетов. Д. И. **Основные задачи геотектоники** (Труды Геологической ассоциации. Вып. 2). 1935. 64 стр. Ц. 2 р.

Труды Совещания по экспериментальной минералогии и петрографии 26—28 апреля 1934 г. (Труды Геологической ассоциации. Вып. 3). 1935. 93 стр. Ц. 2 р. 75 к.

Польнов, Б. Б. **Выветривание. Состав континентальных отложений** (Труды Геологической ассоциации. Вып. 4). 1935. 49 стр. Ц. 1 р. 50 к.

Челябинские угли. Материалы первой конференции по углехимическим вопросам Челябинского бассейна. Под общей редакцией акад. *А. Е. Ферсмана.* 1935. 143 стр. Ц. 6 р.

Земятченский, П. А. **Глины СССР.** Общая часть (Петрография СССР. Под редакцией акад. *Ф. Ю. Левинсон-Лессинга.* Серия II. Монографии. Вып. 1). 1935. 359 стр. Ц. 17 р.

Работы Пустынной секции Почвенного института (Труды Почвенного института им. В. В. Докучаева. Т. XI). 1935. 358 стр. (85 фиг.). Ц. 18 р.

Перечисленные издания высылает наложенным платежом
Отдел Распространения Издательства Академии Наук СССР
Ленинград, 164, В. О., Менделеевская линия, 1.